



MD 4075 C1 2011.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4075** (13) **C1**
(51) Int. Cl.: **C01G 5/00** (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2010 0002	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.11.30
(22) Data depozit: 2009.12.31	
(31) Nr.:	(85)
(32) Data:	(86)
(33) Țara:	(87)
(41)	(67)* Nr. și data transformării cererii:

(71) Solicitant: EFCARPIDIS Anatoly, GR; GUȚUL Tatiana, MD
(72) Inventatori: EFCARPIDIS Anatoly, GR; GUȚUL Tatiana, MD
(73) Titular: EFCARPIDIS Anatoly, GR; GUȚUL Tatiana, MD
(74) Mandatar autorizat :

(54) **Procedeu de obținere a argintului coloidal de înaltă dispersie**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la procedeele de obținere a metalelor înalt disperse, în particular la un procedeu de obținere a argintului coloidal înalt dispers, care poate fi utilizat în medicină sau veterinarie.

Procedeu, conform invenției, include reducerea în soluție apoasă a nitratului de argint sau sulfatului de argint, sau acetatului de argint cu concentrația de $10^{-2} \dots 10^{-5}$ mol/L, utilizând în calitate de reducător acid ascorbic

sau borohidru de sodiu, sau hidrat de hidrazină și adăugarea ulterioară în calitate de protectori de coloizi a unui amestec de 1-tioglicerină și 1,2-ditioglicerină, luate, respectiv, într-un interval de (1:10)...(1:10).

Revendicări: 3

Figuri: 2

15

(54) **Process for obtaining highly dispersed colloidal silver**

(57) **Abstract:**

1

2

The invention relates to processes for obtaining highly dispersed metals, in particular to a process for obtaining highly dispersed colloidal silver, which can be used in medicine or veterinary medicine.

The process, according to the invention, includes reduction in aqueous solution of silver nitrate, or silver sulphate, or silver acetate with

the concentration of $10^{-2} \dots 10^{-5}$ mol/L, using as reducer ascorbic acid or sodium borohydride, or hydrazine hydrate and subsequent addition as colloidal protector of a mixture of 1-thioglycerol and 1,2-thioglycerol, taken, respectively, within a range of (1:10)...(1:10).

Claims: 3

Fig.: 2

(54) Способ получения высокодисперсного коллоидного серебра

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения высокодисперсных металлов, в частности к способу получения высокодисперсного коллоидного серебра, которое может быть использовано в медицине или ветеринарии.

Способ, согласно изобретению, включает восстановление в водном растворе нитрата серебра, или сульфата серебра, или ацетата серебра концентрацией $10^{-2} \dots 10^{-5}$ моль/л, используя в качестве восстановителя

аскорбиновую кислоту, или боргидрид натрия, или гидразин гидрат и последующее добавление в качестве коллоидного протектора смесь 1-тиоглицерина и 1,2-тиоглицерина, взятых, соответственно, в интервале (1:10)...(1:10).

П. формулы: 3

Фиг.: 2

MD C2

3

Descriere: Invenția se referă la procedeele de obținere a metalelor înalt disperse, în particular la un procedeu de obținere a argintului coloidal înalt dispers, care poate fi utilizat în medicină sau veterinarie.

5 Este cunoscut un procedeu de obținere a unei soluții coloidale compuse din nanoparticule de metal și nanocompozite metal-polimer, care include dizolvarea sării unui metal, inclusiv de argint, și a unui polimer hidrosolubil în apă sau alți solvenți, sau amestecul lor. Soluția obținută este iradiată în atmosferă inertă cu o sursă de radiație ultravioletă, diluată ulterior și tratată cu ultrasunet [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că pentru pregătirea nanoparticulelor coloidale este necesară utilizarea unor gaze inerte, de exemplu a argonului sau a azotului, a unei surse de radiație ultravioletă și a unei băi cu ultrasunet.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de obținere a soluțiilor coloidale, care include dizolvarea sării unui metal, inclusiv de argint, și reducerea metalului cu un reducător dintr-un șir care include și borohidrua de sodiu sau de potasiu [2].

15 Dezavantajul acestui procedeu constă în imposibilitatea de a controla creșterea nanoparticulelor și în reducerea termenului de valabilitate a soluției sub 10 luni din cauza agregării lor.

20 Mai este cunoscut un procedeu de obținere a unui coloid cu conținut de nanoparticule de argint, care include dizolvarea sării de argint în apă și reducerea argintului cu acid citric, apoi reducerea cu borohidrua de sodiu, cu adăugarea ulterioară a unui stabilizator [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în obținerea argintului coloidal de dimensiuni mari, ceea ce duce la pierderea proprietăților valoroase care sunt caracteristice nanoparticulelor de argint coloidal.

25 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanoparticulelor de argint coloidal, care include interacțiunea unei sări de argint cu un compus tensioactiv de natură anionică sau nonionică și un agent reducător din șirul hidrazină, borohidrua de sodiu sau litiu, sau glucoză în apă la temperatura camerei [4].

30 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că pentru obținerea nanoparticulelor de argint se folosesc compuși tensioactivi.

Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în elaborarea unui procedeu de obținere a argintului coloidal cu o dispersie de ordinul 2...10 nm.

35 Procedul, conform invenției, include reducerea în soluție apoasă a nitrului de argint sau sulfatului de argint, sau acetatului de argint cu concentrația de $10^{-2} \dots 10^{-5}$ mol/L, utilizând în calitate de reducător acid ascorbic sau borohidrua de sodiu, sau hidrat de hidrazină și adăugarea ulterioară în calitate de protectori de coloizi a unui amestec de 1-tioglicerină și 1,2-ditioglicerină, luate, respectiv, într-un interval de (1:10)...(1:10).

MD C2

4

Rezultatul invenției constă în mărirea termenului de valabilitate a soluțiilor ce conțin argint coloidal până la 18 luni datorită unui grad de dispersie înalt și folosirii tioglicerinei (TGL) și ditioglicerinei (DGL).

5 Anume raportul revendicat al TGL și DGL permite sinteza nanoparticulelor de argint omogene, deoarece luați aparte acești derivați ai glicerinei duc la creșterea necontrolată a nanoparticulelor și influențează starea lor de dispersie.

Invenția se explică prin figurile 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1, difractograma nanoparticulelor de argint obținute cu dimensiunea de 2...10 nm;
- fig. 2, spectre de absorbție pe fereastra de 400...800 nm.

10 Concentrația soluțiilor apoase a fost confirmată prin metoda spectroscopiei UV-VIZ pe un spectrometru de tip „SPECORD”, iar dimensiunile particulelor de nanoargint prin analiza roentgenostructurală.

Soluția apoasă a nanoparticulelor de argint reprezintă un lichid de culoare galbenă, cu un pH=7 și un conținut de argint de $5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, având stabilitate până la 18
15 luni fără formarea sedimentelor.

Prin comparația spectrului de difracție a nanocristalelor de argint cu spectrul standard ce corespunde argintului, s-a stabilit că argintul are structura cubică cu grila constantă de 0,646 nm ($a=0,646$). Nu au fost depistate alte vârfuri care corespund altor faze. Dimensiunile particulelor se află după lățimea celui mai intens pic conform formulei:

20
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

k – constantă;

λ - lungimea de undă a radiației roentgen ($\lambda = 1,54625 \text{ \AA}$);

β - semilățimea maximului vârfului (FWHM);

θ - unghiul de difracție.

25 Calculele confirmă că mărimea nanoparticulelor obținute variază în limitele 2...10 nm în dependență de condițiile de pregătire a soluțiilor. Spectrele de absorbție au fost înregistrate pe o fereastră de 400...800 nm. Figura 2 reprezintă spectrul de absorbție caracteristic pentru nanoparticule de argint stabilizate cu un amestec format din TGL și DGL. În spectru se observă un maximum de absorbție la 457 nm, care comparat cu datele
30 din literatură confirmă că dimensiunile nanoparticulelor de argint variază în limitele 2...5 nm.

Procedul se realizează în modul următor. Mai întâi într-un vas curat din sticlă se toarnă apa distilată, în care se dizolvă nitratul de argint sau sulfatul de argint sau acetatul de argint, luat într-o concentrație de $10^{-2} \dots 10^{-5}$ mol/L. Apoi la soluția obținută se adaugă

MD C2

5

reducătorul ales din șirul acid ascorbic sau borohidru de sodiu, sau hidratul de hidrazină. La final se adaugă protectorul de coloizi, care constituie un amestec de tioglicerină (TGL) și ditioglicerină (DGL), luate în raport de (1:10)...(1:10), iar soluția obținută se toarnă în vase și poate fi păstrată până la 18 luni.

5 Exemplul 1

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de apă, în care se dizolvă 1,69 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) nitrat de argint, apoi la soluția obținută se adaugă 2 ml hidrat de hidrazină (de 0,1%) și un amestec format din TGL și DGL, luate în proporție de 1:1. Soluția își schimbă culoarea în sur închis și după 2 ore se formează un sediment dispers de culoare sură închisă, care se filtrează și se spală cu apă distilată, după
10 aceasta se usucă în etuvă timp de 1 oră la temperatura de 100°C. Randamentul de obținere a argintului coloidal este de 98%.

Exemplul 2

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de
15 apă, în care se dizolvă 0,32 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) sulfat de argint, apoi la soluția obținută se adaugă 0,5 g de acid ascorbic și un amestec format din TGL și DGL, luate în proporție de 1:1. Se obține o soluție de culoare galbenă deschisă care este stabilă timp de 18 luni.

Exemplul 3

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de
20 apă, în care se adaugă soluție apoasă de acetat de argint cu concentrația de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, apoi la agitare se adaugă 1 ml hidrat de hidrazină (de 0,1%) și un amestec format din TGL și DGL, luate în proporție de 10:1. Se obține o soluție de culoare galbenă deschisă care este stabilă timp de 18 luni.

Exemplul 4

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de
25 apă, la care se adaugă soluția apoasă de nitrat de argint cu concentrația de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, apoi la agitare se adaugă 0,5 g de acid ascorbic și un amestec format din TGL și DGL, luate în proporție de 1:10. Se obține o soluție de culoare galbenă deschisă care este stabilă timp de 18 luni.

30 Exemplul 5

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de
apă, la care se adaugă soluția apoasă de sulfat de argint cu concentrația de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, apoi la amestecare se adaugă 20 ml ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/L) de borohidru de sodiu și un amestec format din TGL și DGL, luate într-o proporție de 1:10. Se obține o soluție de culoare
35 galbenă deschisă stabilă timp de 18 luni.

Exemplul 6

MD C2

6

Intr-un balon de sticlă înzestrat cu un agitator și o pâlnie de picurare se toarnă 1000 mL de apă, la care se adaugă o soluție apoasă de citrat de argint cu concentrația de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, la agitare se adaugă 0,5 g de acid ascorbic și un amestec format din TGL și DGL, luate în proporție de 1:1. Se obține o soluție de culoare galbenă deschisă, care este stabilă timp de 18 luni.

Dispersiile apoase ale nanoparticulelor de argint se folosesc în calitate de preparate antimicrobiene activitatea lor fiind confirmată de datele din tabel. A fost verificată activitatea bactericidă a nanoparticulelor de argint prin adăugarea dispersiilor lor apoase în mediile care conțineau culturi de bacterii intestinale (*E. Coli*) sau (*S. aureus*). După incubare cu nanoparticule de argint în timpul stabilit s-a determinat efectul bactericid, fiind estimată apoi creșterea bacteriilor în condiții standard.

Tabel

Activitatea bactericidă a nanoparticulelor de argint în soluție apoasă

Microorganism	Expoziția, ore	Creșterea bacteriilor la concentrația preparatului, %							
		3,0	2,0	1,5	1,0	0,75	0,5	0,25	0,125
<i>E. Coli</i>									
	0,5	-	-	-	+	+	+	+	+
	1,0	-	-	-	+	+	+	+	+
	>2,0	-	-	-	+	+	+	+	+
<i>S. aureus</i>	0,5	-	-	-	+	+	+	+	+
	1,0	-	-	-	+	+	+	+	+
	>2,0	-	-	-	+	+	+	+	+

Concentrația nanoparticulelor de argint în soluția coloidală este de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, iar cea a celulelor bacteriene în mediu de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. După cum se vede din tabel, efectul bactericid se observă de acum la o concentrație a nanoparticulelor de 1,5%, după 0,5 ore. În așa fel rezultatul obținut confirmă activitatea bactericidă înaltă a argintului coloidal de înaltă dispersie.

20

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. WO 02087749 A1 2002.11.07
2. EP 0369545 A1 1990.05.23
3. KR 20090021954 A 2009.03.04
4. WO 2009007365 A2 2009.01.15

1. (57) **Revendicare (ări):** Procedeu de obținere a argintului coloidal de înaltă dispersie, care include reducerea sărurilor de argint în soluție apoasă, cu adăugarea ulterioară a unor protectori de coloizi, **caracterizat prin aceea că** în calitate de protectori se folosește un amestec de 1-tioglicerină și 1,2-ditioglicerină, luate, respectiv, într-un

MD C2

7

interval de (1:10)...(1:10), iar concentrația soluțiilor sărurilor de argint este de $10^{-2} \dots 10^{-5}$ mol/L.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se folosește nitrat de argint sau sulfat de argint, sau acetat de argint.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de reducător se folosește acid ascorbic, sau borohidru de sodiu sau hidrat de hidrazină.

Șef Secție:

Examinator:

Redactor:

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2010 0002		
(22) Data depozit: 2009.12.31		
(54) Titlul: Procedeu de obținere a argintului coloidal de înaltă dispersie		
(71) Solicitant: EFCARPIDIS Anatoly, GR; GUȚUL Tatiana, MD		
(51) (Int.Cl.): Int. Cl.: B01J 13/00 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) C01G 5/00 (2006.01) C07F 1/10 (2006.01)		
II. Condiții de unitate a invenției: ? satisface ☐ nu satisface		
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere Note: ? satisface ☐ nu satisface		
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)		
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – 1994-2009.12.31 B82B3/00, argint, coloidal, nanoparticole, tioglicerina, ditioglicerina, nanoargint. "Worldwide" (Espacenet) – B82B3/00, silver, colloid, nanoparticles, tioglycerol, ditioglycerol, nanosilver. EA, CIS (Eapatis) – B82B3/00, серебро, коллоидное, наночастицы, тиоглицерин, дитиоглицерин, наносеребро.		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
http://www.rsc.org		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A	CN 101618009 A 2010.01.06	1
A	WO 2005120173 A2 2005.12.22	1
A	CN 1433751 A 2003.08.06	1
A	WO 2008069631 A1 2008.06.12	1
A	US 2006240122 A1 2006.10.26	1
A	WO 2004028461 A2 2004.04.08	1
A	CN 1513458 A 2004.07.21	1
A	KR 20040050364 A 2004.06.10	1
A	KR 20020035232 A 2002.05.11	1
A	GB 1066800 A 1967.04.26	1
A	US 2010203088 A1 2010.08.12	1
A	KR 20100066511 A 2010.06.17	1
A	WO 2010073705 A1 2010.07.01	1
A	US 2010090179 A1 2010.04.15	1
A	JP 2010007124 A 2010.01.14	1
A	US 2009007365 A2 2009.01.15	1
A	US 2010090179 A1 2010.04.15	1
A	RU 2385293 C2 2010.03.27	1
A	RU 2368609 C1 2009.09.27	1
A	RU 2191015 C2 2002.10.20	1
A	UA 24391 U 2007.06.25	1
A	SU 5585020 A 1996.12.17	1
A	RU 2357797 C2 2008.06.27	1
A	RU 2088328 C1 1997.08.27	1
A	RU 2006145511 A 2008.06.27	1
A	RU 2003133728 A 2005.07.10	1
A	RU 94042748 A1 1996.07.27	1
A	RU 2317305 C2 2008.02.20	1
A	RU 2088234 C1 1997.08.27	1
A	RU 2248941 C1 2004.01.08	1
A	RU 2368570 C1 2009.09.27	1
A	MD 3976 C2 2009.11.30	1
A	SU2007185350 A1 2007.08.09	1
A	RO 105551 B1 1992.09.25	1
A	RO 105907 B1 1993.01.30	1
A	Maliszewska I., Sadowski Z. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles. <i>Journal of Physics: Conference Series</i> , 146 (2009) 012024.	1
A	Sihai C., Takashi I., and Keisaku K. Thiol-Derivatized AgI Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. <i>J. Phys. Chem. B</i> , 1998 , 102 (32), pp 6169–6176.	1
A	Zhao X-S., Xu S-Y., Liang L-Y., Li T., Cauchi S. Luminiscent stability of water-soluble PbS nanoparticles. <i>J. Mater. Sci.</i> , 2007 , 42:4265-4269.	1
A	Sihai C., Takashi I., Keisaku K. A novel method for large-scale synthesis of AgI nanoparticles. <i>Chem. Commun.</i> , 1997 , pp 2301-2302.	1
A,D	WO 02087749 A1 2002.11.07	1
A,D	EP 0369545 A1 1990.05.23	1
A	KR20090021954 A 2009.03.04	1
A,C	WO 2009007365 A2 2009.01.15	1

* categoriile speciale ale documentelor citate:	
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării	
2010-09-10	
Examinator	
CIOCARLAN Alexandru	