

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **201600288**

(51) Int. Cl. (2018.01)

(22) Datum prijave: **30.11.2016**

B82Y 30/00

C01G 3/00

A01N 59/00

(45) Datum objave: **29.06.2018**

(72) Izumitelji: **Ramzani Maedeh, Teheran, IR;**
Aljoša Košak, 3000 Celje, SI;
Aleksandra Lobnik, 2311 Hoče, SI

(73) Imetnika: **Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo,**
Smetanova 17, 2000 Maribor, SI;
IOS, Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, d.o.o.,
Beloruska ulica 7, 2000 Maribor, SI

(74) Zastopnik: **PATENTNI BIRO AF d.o.o., Kotnikova ulica 32, p.p. 2706, 1001 Ljubljana, SI**

(54) POSTOPEK SINTEZE PROTIMIKROBNIH BAKROVIH NANODELCEV

(57) Predmet izuma sodi v področje postopkov priprave protimikrobnih nanodelcev, bolj natančno se izum nanaša na postopek priprave protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoksisilanov, prednostno aminopropiltrimetoksisilana (APTMS) kot prekursorjev, ki delujejo kot sredstvo za omejevanje rasti delcev. Bistvo postopka priprave protibakterijskih bakrovih nanodelcev je, da vključuje iz visoko temperaturne poliolne sinteze bakrovih nanodelcev na osnovi organske koloidne raztopine, z velikostjo delcev v območju med

5 nm in 170 nm, z uporabo funkcionalne trialkoksisilanske molekule kot omejevalnega sredstva. Tako sintetizirani protibakterijski bakrovi nanodelci imajo širok spekter uporabe, kot baktericid v barvah ali ometih za bolnišnično opremo, medicinske instrumente in naprave, v pripravi tekstilij s protimikrobnimi lastnostmi, za čiščenje vod, predelavo hrane ter tudi za predmete in opremo v javnih prostorih, na javnih prevozi, barvah, igračah, kuhinjah in bolnišničnih posodah.

Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev

Področje tehnike

Predmet izuma sodi v področje postopkov priprave protimikrobnih nanodelcev, bolj natančno v področje postopkov priprave protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoksisilanov, prednostno aminopropiltrimetoksisilana (APTMS), kot prekursorjev, ki delujejo kot sredstvo za omejevanje rasti delcev.

Tehnični problem

Z razvojem nanotehnologije se je odprlo mnogo področij uporabe nanostrukturiranih materialov. Nanotehnologija ima pomembno vlogo na področju zdravstva, medicine in ekologije. Nedavne študije o nanomaterialih kažejo, da lahko imajo različni kovinski in kovinsko oksidni nanodelci, kot so srebro, baker in cink, ki zaradi svojega velikega razmerja med površino in volumnom ter kristalne strukture, zelo obetavno in močno vlogo kot protimikrobne učinkovine. Te vrste nanodelcev se danes že uporabljajo v biomedicinskih in bioloških aplikacijah. Ti materiali predstavljajo visoko protibakterijsko aktivnost, nizko toksičnost, kemijsko stabilnost, dolgotrajno delujoče obdobje in toplotno odpornost, v primerjavi z organskimi protibakterijskimi učinkovinami. Zaradi stabilnosti teh nanodelcev, jih je mogoče uporabljati kot baktericidno sredstvo v barvah, ometih, za premaze bolnišnične opreme, medicinskih instrumentov in naprav, za čiščenje vode in predelavo hrane, kot tudi za predmete na javnih mestih in javnih prevozi, kuhinjah ter šolskih in bolnišničnih posodah, igračah, ipd. Baktericidni učinek kovinskih nanodelcev je pripisan njihovi majhnosti in visokem razmerju med površino in prostornino, kar jim omogoča tesno in neposredno interakcijo z membranami mikrobov.

Baker in njegovi kompleksi so se več stoletij pogosto uporabljali kot poceni in učinkovit material za sterilizacijo tekočin, tekstilij in tudi človeških tkiv. Zaradi tega so kovinski bakrovi nanodelci obetavno protibakterijsko sredstvo prihodnosti.

Predvsem baker in njegovi kompleksi so vedno bolj pomembni na mnogih področjih znane tehnologije in tehnologije v razvoju. Najti jih je mogoče na področju biotehnoloških aplikacij, kot so protiglivične in protibakterijske prevleke za biomedicinske pripomočke ali protimikrobni paketi, kakor tudi kot vrhunska razkužila za odpadne vode iz bolnišnic, ki vsebujejo kužne mikroorganizme.

Obstajajo različne tehnike za pripravo protibakterijskih bakrovih nanodelcev, ki jih lahko v grobem razdelimo v kategorije: (i) fotoredukcija in (ii) redukcijo z različnimi reducenti v povezavi z zaščitnimi polimeri ali površinsko aktivnimi snovmi.

Po doslej dostopnih podatkih iz literature poteka priprava bakrovih nanodelcev po konvencionalnem postopku z uporabo bakrovega nitrata v nekaj osnovnih korakih vključujoč reducent, ki je običajno organsko topilo, ali z uporabo visokih temperatur za termično redukcijo.

Doslej znani postopki priprave bakrovih nanodelcev, ki vključujejo termično razgradnjo, mikroemulzije, UV sevanja, redukcijo vodnih soli bakra, so uporabniku neprijazni, saj vključujejo visoke temperature, strupena organska topila, UV sevanje in podobno.

Tehnični problem, ki ga pričujoči izum rešuje, je zasnova postopka za pripravo protimikrobnih, toplotno odpornih, kemično stabilnih in dolgotrajno delujočih bakrovih nanodelcev z nizko stopnjo toksičnosti, ki bodo uporabni v širokem področju, predvsem na področju tekstilne industrije. Postopek naj omogoča tvorbo nanodelcev s homogeno velikostjo in morfologijo ter z dobrimi protimikrobnimi lastnostmi. Poleg tega naj se proces izvaja pri najnižjih možnih temperaturah reakcije in z uporabo okolju prijaznih kemikalij, da se s tem zmanjša uporaba strupenih organskih topil.

Namen in cilj izuma je postopek priprave protibakterijskih bakrovih nanodelcev, ki bodo imeli izjemne protimikrobne lastnosti.

Stanje tehnike

V doslej znani in dosegljivi literaturi ni enakega ali podobnega postopka priprave bakrovih nanodelcev z uporabo aminopropiletrimetoksisilana (APTMS) kot omejevalcem rasti.

V literaturi je možno najti drugače pripravljene bakrove nanodelce, ki kažejo protimikrobno aktivnost.

Cubillo in sod. v članku "Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite" (J. Mater Science 2006) opisujejo Cu/sepioli delce, ki so primerni za biološke aplikacije in imajo močno protibakterijsko aktivnost (99,9%) proti bakteriji *Staphylococcus aureus* in bakteriji *Escherichia coli*. Bakrovi nanodelci so bili vgrajeni v submikronske delce sepiolita ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

V članku "Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties" (Chem. Mater. 2005, 17, 5255-5262) Cioffi in sod. opisujejo celice s tremi elektrodami za pripravo bakrovih nanodelcev z metodo elektrolize žrtvovalne anode. Za pripravo bakrovih nanokompozitov se bakrovi nanodelce vgradijo v polimerni matriks, za katerega so uporabili tri različne v vodi netopne in komercialno dostopne polimere, kot so polivinilmetil keton (PVMK), poli(vinil klorid) (PVC), in polivinilidenfluorid (PVDF).

V članku "Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity" (J Clust Sci (2011) 22:121–129) so Jadhav in sod. opisali pripravo nanodelcev bakrovega oksida z metodo elektrokemične redukcije z uporabo tetra butil amonijevega bromida (TBAB) kot sredstva za strukturiranje, tetra hidro furana (THF) in acetonitrila (ACN). Tako pripravljene nanodelce so testirali za njihovo

protibakterijsko aktivnost proti bakteriji *Escherichia coli* in sevom bakterije *Staphylococcus*, ki se je izkazala z odlično.

Lee in sod. opisujejo v članku "Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics" (Nanotechnology 19 (2008) 415604), da so pripravili bakrove nanodelce s postopkom kemične redukcije bakrovega sulfata z natrijevim hipofosfitom v etilen glikolu ob prisotnosti polimernega surfaktanta (PVP), ki je bil vključen zaradi preprečevanja agregacije in zagotavljanja stabilnosti disperzije.

V članku "Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications" (International Journal of Antimicrobial Agents 33 (2009) 587–590) avtorji navajajo, da so nanodelci CuO, pripravljeni s tehnologijo termalne plazme, v suspenziji izkazali protimikrobno aktivnost proti različnim patogenom, vključno z bakterijo *Staphylococcus aureus* odporno na meticilin (MRSA) in bakterijo *Escherichia coli*, z minimalnimi baktericidnimi vrednostmi med 100 mg/mL in 5000 mg/mL.

Ramani in sod. v članku "Air stable colloidal copper nanoparticles: Synthesis, characterization and their surface-enhanced Raman scattering properties" (Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures Volume 77, 2016, Pages 65–71) navajajo, da so pripravili na zraku stabilne koloidne bakrove nanodelce z enostavno kemično redukcijo z uporabo oktaedecilamina kot stabilizacijskega sredstva v toluenu brez inertnega plina.

Pričujoči izum se razlikuje od zgoraj omenjenega stanja tehnike, da se pri postopku priprave delcev velikosti v razponu od 5 nm do 170 nm uporabi funkcionalne alkoksisilane, kot nove prekurzorje, ki služijo za omejevanje rasti delcev. S postopkom po izumu pripravljeni bakrovimi nanodelci kažejo 100% protimikrobno aktivnost proti trem vrstam mikrobov, bakteriji *Staphylococcus aureus*, bakteriji *Escherichia coli* in glivi *Candida albicans*.

Opis rešitve tehničnega problema

Bistvo postopka sinteze bakrovih nanodelcev je v tem, da vključuje visoko temperaturno sintezo poliola, na osnovi organske koloidne raztopine bakrovih nanodelcev povprečne velikosti 5 nm do 170 nm z uporabo funkcionalnih molekul trialkoksisilana kot novih prekurzorjev, ki služijo za omejevanje rasti delcev (omejevalci rasti).

Postopek sinteze protibakterijskih bakrovih nanodelcev vključuje naslednje korake:

- a) segrevanje poliolnega medija na 160 °C in poliolna sinteza rdeče-rjave koloidne raztopine etilen glikola (EG) in bakrovih nanodelcev;
- b) segrevanje pripravljene koloidne raztopine bakra in etilen glikola na 120 °C za 20 min in po odstavitvi reakcijske posode iz oljne kopeli, dodajanje funkcionalnega trialkoksisilana kot omejevalca rasti po kapljicah; in
- c) mešanje pri sobni temperaturi 20 ur do nastanka rdeče-rjavo obarvane koloidne raztopine bakra v etilenglikolu.

Najprej se v koraku a) pripravijo koloidna bakrova jedra s sintezo poliola, ki temelji na redukciji topila. Poliolni medij za reakcijo je mešanica alkoholov z veliko hidroksilnimi skupinami, kot je etilenglikol (98%). Kot izhodne soli se lahko uporabijo razne anorganske bakrove (II) soli, v koncentraciji 0,05 mol/L, pri čemer je preferenčno bakrov (II) nitrat trihidrat v raztopini etilenglikola.

Reakcijski pogoji so:

- temperatura 160 °C;
- čas 1 ura pri 160 °C;
- pH 7-8.

Bakrovi nanodelci, sintetizirani po tem postopku, so sferični s porazdelitvijo velikosti delcev v območju med 5 nm in 170 nm.

V naslednjem koraku b) se pripravljena koloidna raztopina bakra v etilen glikolu ohladi iz 160 °C na 120 °C, nato se reakcijska posoda odstavi z grelca in se meša pri sobni temperaturi. Med mešanjem z magnetnim mešalom se prekurzor funkcionalni

trialkoxisilan, dodaja po kapljicah k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra v etilen glikolu.

Kot prekursor se uporabi trialkoxisilan, ki deluje kot omejevalec rasti, omenjeni trialkoxisilan ima splošno formulo $R^*Si(OR')_3$, pri čemer je R' izbran v skupini, v kateri so metil, etil, propil, butil in heksil, R^* pa je izbran iz funkcionalne, predvsem donorske organske skupine, v kateri so na primer amino, tiolne, hidroksi, karbonilne, ciano, fosfatne, nitrilne, sulfatne skupine. Prednostno je trialkoxisilanski prekursor aminopropiltrimetoxisilan (APTMS) s koncentracijo med 0,027 mol/L in 0,33 mol/L, kar ustreza molarnemu razmerju med APTMS in $Cu(NO_3)_2$ v območju med 1 in 20,2. Molsko razmerje med APTMS in bakrovim (II) nitratom je lahko med 1 in 20,2, prednostno pa je razmerje enako: 1; 3; 6.6; 10.41; 14.32; 17.35; in 20.2

V koraku c) se pripravljena raztopina meša 20 ur pri sobni temperaturi. Rezultat reakcije je rdeče-rjavo obarvana koloidna raztopina bakra v etilen glikolu.

Produkt postopka po izumu z uporabo novega omejevalnega sredstva so bakrovi nanodelci, ki so bili okarakterizirani z uporabo preseвне elektronske mikroskopije (TEM), določanjem specifične površine delcev (BET), UV-VIS spektroskopijo, diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), infrardečo spektroskopijo s Fourier-jevo transformacijo in ovrednotenjem protimikrobnega delovanja s pomočjo testa American Society for Testing and Materials (ASTM) E2149-10. Rezultati omenjenih analiz so prikazani na sledečih slikah:

Slika 1: Pripravljene bakrovi nanodelci posneti s preseвної elektronsko mikroskopijo (TEM)

Slika 2: FT-IR spekter tekstilij oplaščenih s pripravljenimi bakrovimi nanodelci v molarnem razmerju $APTMS/Cu(NO_3)_2 = 14.32$

Slika 3: UV-VIS spekter $APTMS/Cu(NO_3)_2$ v molarnem razmerju (a) 0, (b) 1 (c) 3 (d) 6.6, (e) 10.41 (f) 14.32 (g) 17.35.

Slika 4: DSC krivulja bakrovih nanodelcev.

Slika 5: BET specifična površina bakrovih nanodelcev.

Izvedbeni primer 1: Sinteza koloidnih bakrovih nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1$)

Bakrovi nanodelci se sintetizirajo po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do 160 °C in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz 160 °C na 120 °C. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri 120 °C, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,05 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 1$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi (25 °C) in pH vrednosti 7 – 8.

Izvedbeni primer 2: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 3$)

Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do $160\text{ }^\circ\text{C}$ in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz $160\text{ }^\circ\text{C}$ na $120\text{ }^\circ\text{C}$. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri $120\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,1 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 3$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi ($25\text{ }^\circ\text{C}$) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 ur se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 3: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 6,6$)

Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do 160 °C in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz 160 °C na 120 °C. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri 120 °C, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,2 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 6,6$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi (25 °C) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 urah se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 4: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 10,41$)

Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do 160 °C in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz 160 °C na 120 °C. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri 120 °C, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,3 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 10,41$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi (25 °C) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 urah se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 5: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 14,32$)

Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do 160 °C in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz 160 °C na 120 °C. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri 120 °C, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,4 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 14,32$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi (25 °C) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 urah se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 6: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje APTMS / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 17,35$)

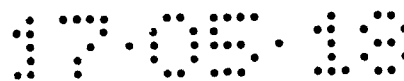
Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola s ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do $160\text{ }^\circ\text{C}$ in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz $160\text{ }^\circ\text{C}$ na $120\text{ }^\circ\text{C}$. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri $120\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,5 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje APTMS / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 17,35$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi ($25\text{ }^\circ\text{C}$) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 urah se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 7: Sinteza koloidnih bakrovih (Cu) nanodelcev z APTMS kot omejevalcem rasti (molarno razmerje APTMS / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 20,2$)

Bakrovi nanodelci so sintetizirani po poliolni metodi. Poliolna metoda vključuje segrevanje poliola s ob prisotnosti izhodne soli in omejevalnega sredstva za tvorbo



kovinskih koloidov. V primeru bakrovih nanostruktur; etilen glikol (EG, 98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) (97%) v tem zaporedju služijo kot poliol, izhodna sol in omejevalec rasti.

V običajnem postopku se 7 mL etilen glikola (EG, 98%) v stekleni reaktorski posodi segreje na oljni kopeli do $160\text{ }^\circ\text{C}$ in se greje 60 min ob mešanju s hitrostjo 300 obr/min. Nato se temperatura zniža iz $160\text{ }^\circ\text{C}$ na $120\text{ }^\circ\text{C}$. Potem se v 30 s, po kapljicah doda 3 mL 0,05 M raztopine bakrovega nitrata v etilen glikolu in se meša še 20 min pri $120\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer nastane modra koloidna raztopina, kar nakazuje tvorbo bakrovih nanodelcev.

Za tem se reaktorska posoda odstavi z oljne kopeli in se meša na sobni temperaturi. Po 3 min mešanja bakrovih semen v stekleni reakcijski posodi, se pri sobni temperaturi, po kapljicah doda 0,5 mL APTMS (97%) k 10 mL pripravljene koloidne raztopine bakra, da dobimo molarno razmerje $\text{APTMS} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 = 20,2$. Obarvanje koloidne bakrove raztopine se spremeni iz svetlo modre v zeleno-modro. Takrat se reakcija vzdržuje še nadaljnjih 20 ur pri sobni temperaturi ($25\text{ }^\circ\text{C}$) in pH vrednosti 7 – 8. Po 20 urah se raztopina obarva iz modre v rdeče-rjavo.

Izvedbeni primer 8: Priprava tekstilije z bakrovimi nanodelci in protimikrobne lastnosti koloidnih bakrovih nanodelcev

Postopek priprave tekstilije s protimikrobnimi nanodelci vključuje sledeče korake:

- pranje 2 g bombažne tekstilije z detergentom,
- spiranje z deionizirano vodo,
- namakanje tekstilije v bazični raztopini (5M) natrijevega hidroksida 10 min,
- pranje z vodo
- sušenje 1 uro v sušilniku,
- namakanje v zgornjih korakih oprane tekstilije v pripravljeni raztopini bakrovih nanodelcev pripravljenih po izumu za 48 ur,
- sušenje 3 ur na sobni temperaturi, in

- dodatno sušenje 3 ure v sušilniku pri 70 °C.

Po zgornjem postopku pripravljena tekstilija je bila testirana za protimikrobne lastnosti. Protimikrobne lastnosti oplaščenih tekstilij so se okarakterizirale na podlagi testa American Society for Testing and Materials (ASTM) E2149-10. Protimikrobna aktivnost nanodelcev pripravljenih s postopkom po izumu je bila 100% proti bakterijam *Eschericia coli* in *Staphylococcus aureus* ter proti glivi *Candida albicans*.

Postopek po izumu omogoča pripravo protimikrobnih bakrovih nanodelcev, s primerno velikostjo delcev, stabilnostjo, s protibakterijskim značajem, ki jim omogoča da se odzovejo na zunanje električno polje in imajo mnogo področij uporabe, kot so medicina, medicinski instrumenti in naprave, tekstilstvo, priprava tekstilij s protimikrobnimi lastnostmi, čiščenje voda, predelava hrane in tudi na drugih področjih kot so recimo katalize in senzorji. Poleg tega opisani postopek odpravi uporabo kislin in organskih topil, kot tudi ekstremnih reakcijskih pogojev, ki običajno spremljajo proces priprave protibakterijskih nanomaterialov, kar vodi do zmanjšanja stroškov in okolju prijaznejši tehnologiji.

Patentni zahtevki

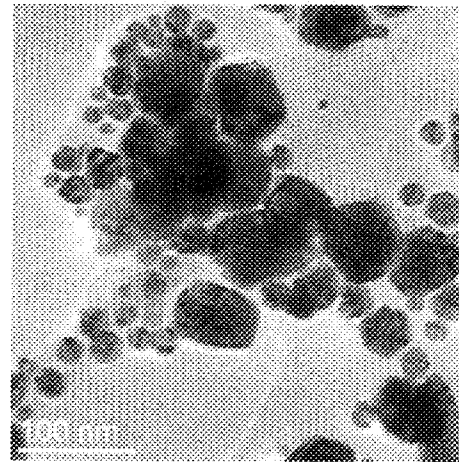
1. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoksisilanov kot prekurzorjev, ki delujejo kot omejevalci rasti, pri čemer postopek vključuje naslednje korake:
 - a) priprava koloidnih bakrovih jeder s sintezo poliola, ki vključuje segrevanje poliolnega medija na 160 °C in poliolno sintezo rdeče-rjave koloidne raztopine etilen glikola (EG) in bakrovih nanodelcev;
 - b) segrevanje pripravljene koloidne raztopine bakra in etilen glikola na 120 °C za 20 min in po odstititvi reakcijske posode iz oljne kopeli, dodajanje funkcionalnega trialkoksisilana kot omejevalca rasti po kapljicah; in
 - c) mešanje pri sobni temperaturi 20 ur do nastanka rdeče-rjavo obarvane koloidne raztopine bakra v etilenglikolu.
2. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoksisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 1, značilen po tem, da se poliolna sinteza koloidnih bakrovih jeder izvede tako, da temelji na redukciji topila, pri čemer je:
 - poliolni medij za reakcijo je mešanica alkoholov z veliko hidroksilnimi skupinami, kot je etilenglikol, in
 - se kot izhodne soli uporabijo anorganske bakrove (II) soli v koncentraciji 0,05 mol/L, pri čemer se prednostno uporabi bakrov (II) nitrat trihidrat v raztopini etilenglikola,
 - in so reakcijski pogoji poliolne sinteze:
 - temperatura 160 °C;
 - čas 1 ura;
 - pH med 7 in 8;

s čemer se pridobijo bakrovi nanodelci sferične oblike s porazdelitvijo velikosti delcev v območju med 5 nm in 170 nm.

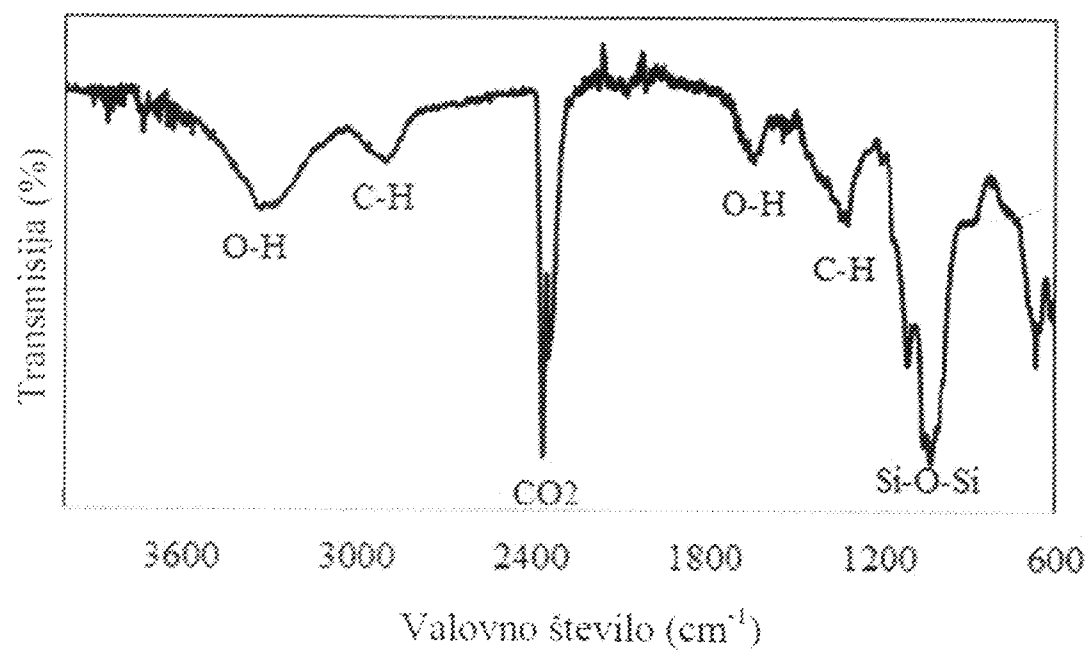
3. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 1 ali 2, značilen po tem, da se v koraku a) pripravljena koloidna raztopina bakra v etilen glikolu ohladi iz 160 °C na 120 °C, nato se reakcijska posoda odstavi z grelca in se meša z magnetnim mešalom pri sobni temperaturi, pri čemer se k pripravljeni koloidni raztopini bakra v etilen glikolu med mešanjem po kapljicah dodaja funkcionalni trialkoxisilan kot omejevalec rasti,
pri čemer se kot omejevalec rasti uporabi trialkoxisilan s splošno formulo $R^*Si(OR')_3$, kjer je R' izbran v skupini, v kateri so metil, etil, propil, butil in heksil, in je R^* izbran iz funkcionalne, predvsem donorske organske skupine, v kateri so na primer amino, tiolne, hidroksi, karbonilne, ciano, fosfatne, nitrilne, sulfatne skupine, pri čemer se kot prekurzor prednostno uporabi APTMS;
pri čemer je molsko razmerje med APTMS in bakrovim (II) nitratom v razmerju med 1 in 20,2, prednostno v razmerju: 1; 3; 6,6; 10,41; 14,32; 17,35; in 20,2.
4. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 3, značilen po tem, da se kot prekurzor uporabi APTMS v koncentraciji med 0,027 mol/L in 0,33 mol/L, in je molarno razmerje med APTMS in $Cu(NO_3)_2$ v območju med 1 in 20,2.
5. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $Cu(NO_3)_2$ enako 1.
6. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $Cu(NO_3)_2$ enako 3.
7. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $Cu(NO_3)_2$ enako 6,6.

8. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enako 10,41.
9. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enako 14,32.
10. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enako 17,35.
11. Postopek sinteze protimikrobnih bakrovih nanodelcev z uporabo funkcionalnih alkoxisilanov kot omejevalcev rasti po zahtevku 4, značilen po tem, da je molarno razmerje med APTMS in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enako 20,2.
12. Protimikrobni bakrovi nanodelci pripravljene s postopkom po kateremkoli izmed predhodnih zahtevkov za uporabo v tekstilstvu, medicini, čiščenju voda, predelavi hrane, katalizi in senzorjih.
13. Uporaba protimikrobnih bakrovih nanodelcev po zahtevku 12 za pripravo tekstilij s protimikrobnimi lastnostmi, pri čemer postopek priprave tekstilij s protimikrobnimi bakrovimi nanodelci vključuje sledeče korake:
 - pranje 2 g bombažne tekstilije z detergentom,
 - spiranje z deionizirano vodo,
 - namakanje tekstilije v bazični raztopini (5M) natrijevega hidroksida 10 min,
 - pranje z vodo,
 - sušenje 1 uro v sušilniku,
 - namakanje v zgornjih korakih oprane tekstilije v raztopini bakrovih nanodelcev pripravljenih s postopkom po kateremkoli zahtevku od 1 do 11 za 48 ur,
 - sušenje 3 ur na sobni temperaturi, in
 - dodatno sušenje 3 ure v sušilniku pri 70 °C.

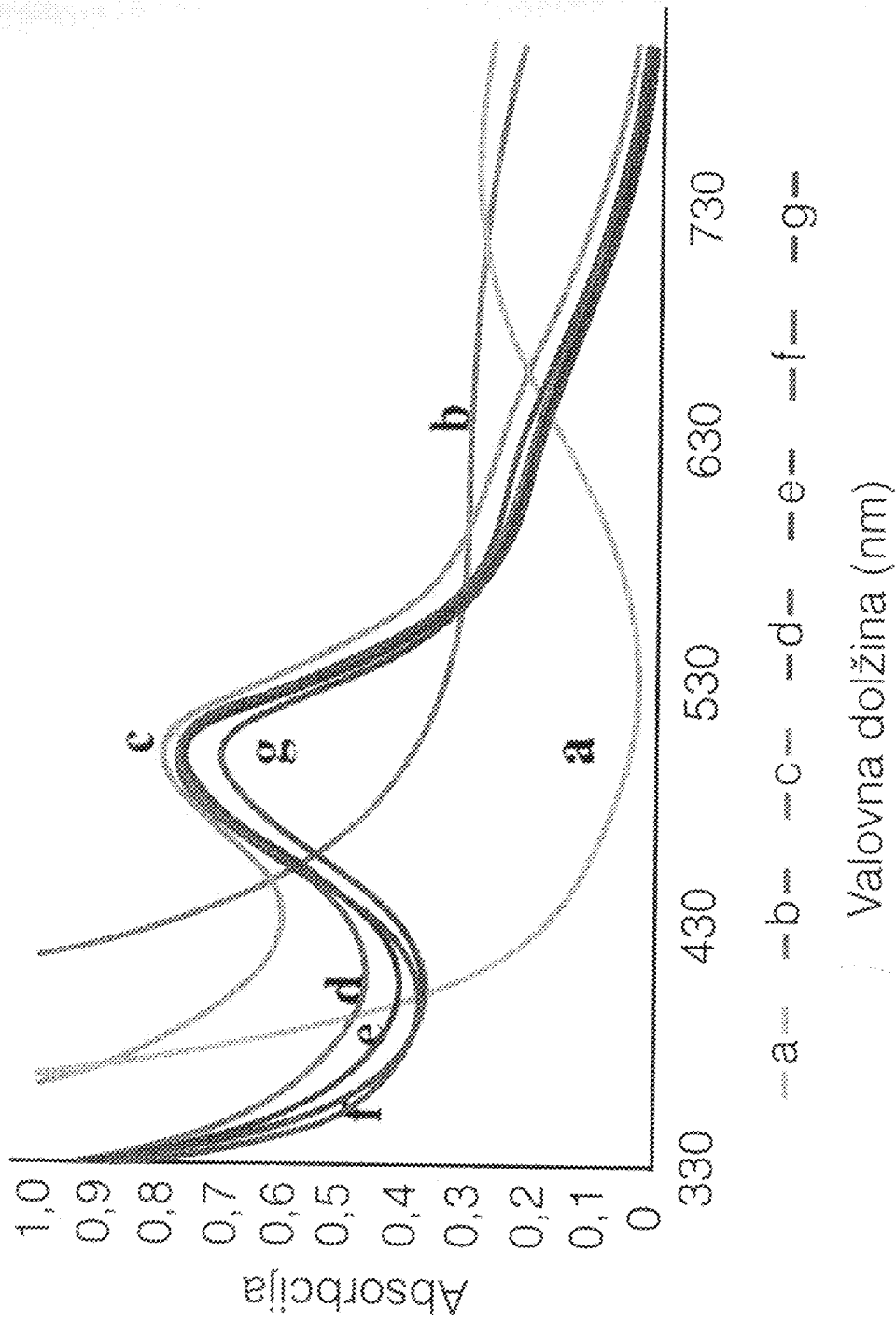
Slika 1: SEM slikanje površine vzorca, ki kaže na prisotnost velikih, temnih, sferičnih delcev, verjetno nanodelcev, razporejenih na svetlejši, manj strukturalizirani podlagi. Skala 100 nm.



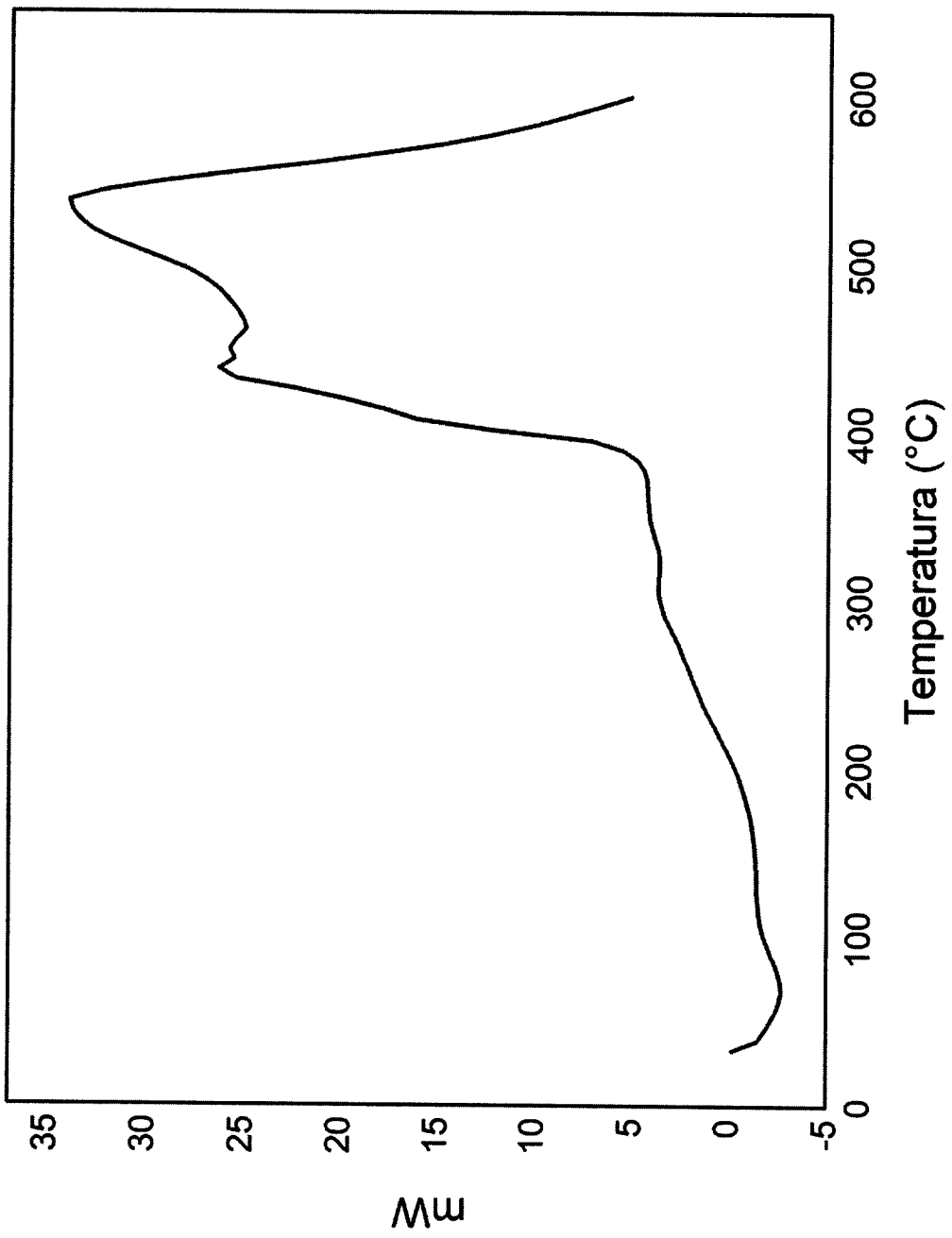
Slika 1



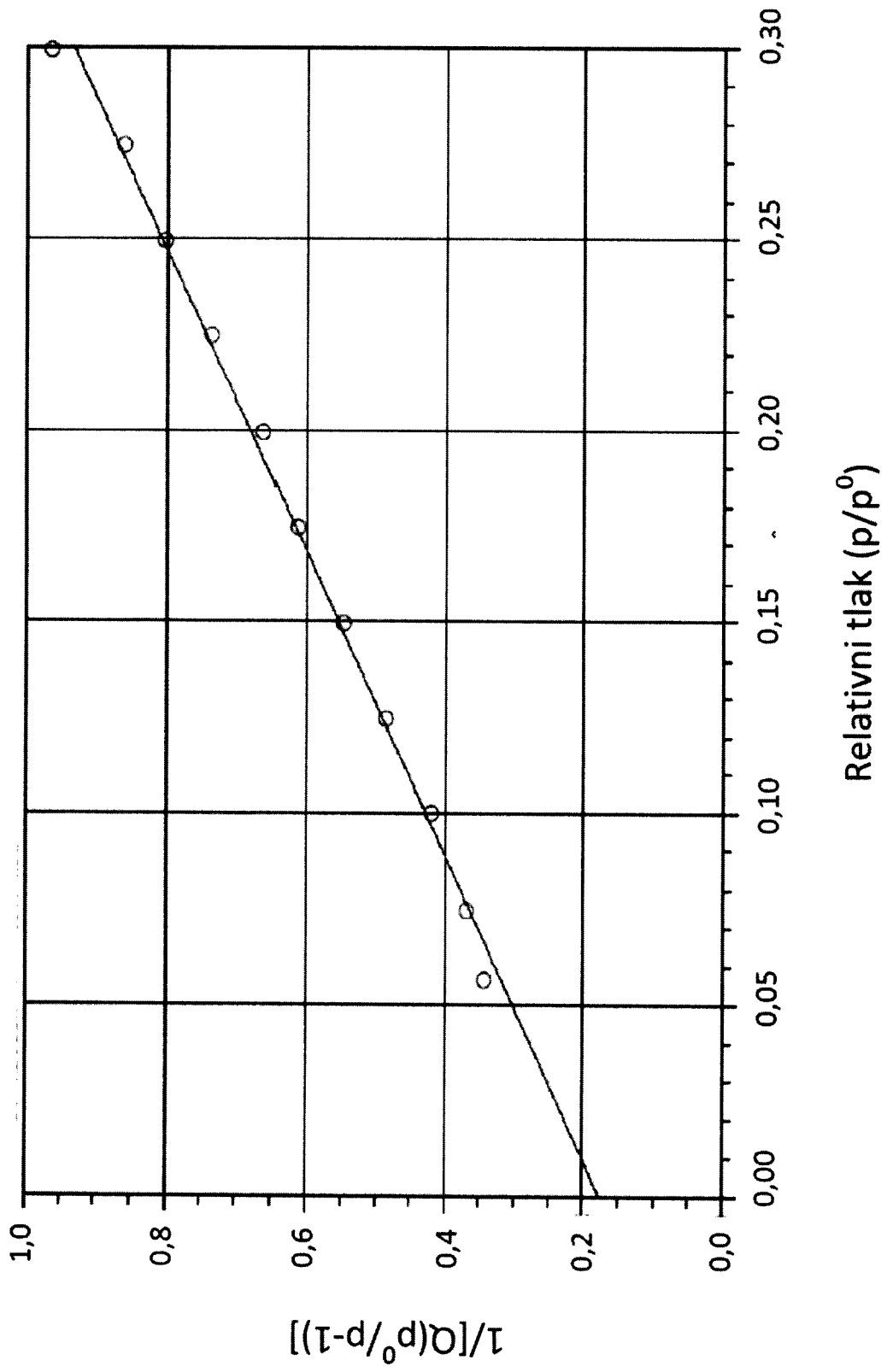
Slika 2



Slika 3



Slika 4



Slika 5