0035

中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码：110004　　A 辽宁省沈阳市和平区三好街24号 沈阳科苑专利商标代理有限公司 俞鲁江 申请号:200910017419.7	发文日期: 2009 年 7 月 29 日

专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定，申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下：

申请号：200910017419.7

申请日:2009 年 7 月 24 日

申请人:烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称:一种卤代银纳米粒子及合成方法和应用

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件：

请求书	每份页数:2	份数:2	摘要	每份页数:1	份数:2
权利要求书	每份页数:2	份数:2	说明书	每份页数:6	份数:2
说明书附图	每份页数:1	份数:2	专利代理委托书		
费用减缓请求书			费用减缓请求证明		
实质审查请求					

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定，申请文件是邮寄的，以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时，可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根，要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号，是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时，均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局

中华人民共和国国家知识产权局 专利申请受理章 (03)

审查员:林红　　0931-2-C11346

发 明 专 利 请 求 书

请按照本表背面“填表注意事项”正确填写本表各栏

此框内容由专利局填写
① 申请号 （发明）
②分案 提交日
③ 申请日
④ 费减 审批
⑤ 挂号号码

⑥ 发明名称	一种卤代银纳米粒子及合成方法和应用			
⑦ 发明人	胡学锋 秦伟 张锐明			
⑧ 申请人	第一申请人	姓名或名称 烟台海岸带可持续发展研究所		
		单位代码或个人身份证号		
		国籍或居所地国家或地区 中国		电 话
		地址	邮政编码 264003	省、自治区、直辖市名称 山东省	市（县）名 称 烟台市
		城区（乡）、街道、门牌号 银海路 26 号		
	第二申请人	姓名或名称		
		国籍或居所地国家或地区		电 话
		邮政编码	地 址	
	第三申请人	姓名或名称		
		国籍或居所地国家或地区		电 话
		邮政编码	地 址	
⑨联系人	姓 名			电 话
	邮政编码	地 址		
⑩ 确定非第一申请人为代表人声明	特声明第____申请人为申请人的代表人			

⑪ 代理	代理机构	名 称	沈阳科苑专利商标代理有限公司		代 码 21002
		邮政编码 110004	电 话 024-23983373 转 806		
		地 址	辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号		
	代理人 1	姓 名	俞鲁江	代理人 2	姓 名
		工作证号	2100209153.6		工作证号
		电 话	024-23983373-806		电 话
⑫分案申请	原案申请号		原案申请日 年 月 日		

⑬ 发明名称	一种卤代银纳米粒子及合成方法和应用

⑭ 生物材料样品保藏	保藏单位	地　　址	
	保藏日期　　年　月　日	保藏编号	分类命名

⑮ 要求优先权声明	在先申请国别或地区	在先申请日	在先申请号

⑯ 不丧失新颖宽限期声明	☐ 已在中国政府主办或承认的国际展览会上首次展出 ☐ 已在规定的学术会议或技术会议上首次发表 ☐ 他人未经申请人同意而泄露其内容
⑰ 保密请求	☐ 本专利申请可能涉及国家重大利益，请求保密处理 ☐ 是否已提交保密证明材料

⑱ 申请文件清单						⑲ 附加文件清单
1. 请求书	2	份	每份	2	页	☒ 费用减缓请求书
2. 说明书摘要	2	份	每份	1	页	☒ 费用减缓请求证明
3. 摘要附图		份	每份		页	☐ 提前公开声明
4. 权利要求书	2	份	每份	2	页	☒ 实质审查请求书
5. 说明书	2	份	每份	6	页	☐ 实审参考资料
6. 说明书附图	2	份	每份	1	页	☐ 转让证明
						☒ 专利代理委托书
权利要求的项数	10	项				☐ 经证明的在先申请文件副本　份数
						☐ 原案申请文件副本
						☐ 核苷酸或氨基酸序列表　☐光盘　☐软盘
						☐ 其他证明文件(注明文件名称)
						☐

⑳ 申请人或代理机构签章	㉑ 专利局对文件清单的审核
2009 年 7 月 21 日	年　　月　　日

说 明 书 摘 要

本发明公开一种卤代银纳米粒子及合成方法和应用。在超声辅助条件下，利用含卤表面活性剂的卤素离子作为卤素来源，有机物部分对卤化银的粒径进行控制，制得粒径在50-500nm的卤化银纳米粒子。由于本发明的卤代银纳米粒子为纳米级尺寸，表面能高，比表面积远大于普通材料，同时材料表面存在大量配位不足的原子，这为杀菌离子提供了理想的附着环境，所以能有效地提高抗菌剂的使用效果，经对比试验，本发明的卤代银纳米粒子具有较高的抗菌效果。

权 利 要 求 书

1 一种卤代银纳米粒子，其特征在于是按下述方法合成的：将$AgNO_3$和钼酸盐按摩尔浓度 2:1 进行混合，搅拌均匀，在超声波作用下反应 2-4 小时，随后离心，洗涤；在超声波持续作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加和$AgNO_3$溶液相同体积，摩尔浓度比$AgNO_3$高 2.5 倍以上的含卤素离子的表面活性剂，滴加完成后继续超声反应 0.5-2 小时；制得粒径在 50-500nm的卤化银纳米粒子。

2．一种卤代银纳米粒子方法合成方法，其特征在于包括以下步骤：将$AgNO_3$和钼酸盐按摩尔浓度 2:1 进行混合，搅拌均匀，在超声波作用下反应 2-4 小时，随后离心，洗涤；在超声波持续作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加和$AgNO_3$溶液相同体积，摩尔浓度比$AgNO_3$高 2.5 倍以上的含卤素离子的表面活性剂，滴加完成后继续超声反应 0.5-2 小时；制得粒径在 50-500nm的卤化银纳米粒子。

3．根据权利要求 2 所述的方法，其特征是：所述的$AgNO_3$浓度为 0.01M-1M。

4．根据权利要求 2 所述的方法，其特征是：所述的钼酸盐为钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵、钼酸镁中的任意一种或几种混合物。

5．根据权利要求 4 所述的方法，其特征是：所述的每次加入的钼酸盐的总的摩尔浓度为 0.005M-0.5M。

6．根据权利要求 2 所述的方法，其特征是：所述的含卤素离子的表面活性剂为含氯表面活性剂和含溴表面活性剂。

7．根据权利要求 6 所述的方法，其特征是：所述的含氯表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵任意一种或几种混合物

8．根据权利要求 6 所述的方法，其特征是：所述的含溴表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵的任意一种或几种混合物。

9．根据权利要求 1 所述卤代银纳米粒子，其特征在于用于抗菌。

1 0．根据权利要求 9 所述卤代银纳米粒子，其特征是：用于抗菌所进行的抗菌测试方法为：将斜面保存的金黄色葡萄球菌转接至液体培养基，37℃震荡培养 8h，0.9%生理盐水逐级稀释至 10^{-6}，精确称取所需卤化银粒子，与未凝固的固体培养基混合均匀，倒入培养皿中，待凝固后，取稀释好的菌液涂布在固体培养基表面，涂布均匀后，37℃恒温培养 24h 后，数取各培养皿上的菌落数，并根据以下公式计算抑菌率

$$I=\left(1-\frac{A}{A_0}\right)\times 100\%$$

其中，A为加卤化银培养皿上的菌落数；A_0为阴性对照培养皿上的菌落数

所述固体培养基为蛋白胨 10g，酵母浸膏 5g，NaCl10g，加水至1000mL，1M NaOH 调 pH7.0-pH7.2，调匀后加入琼脂粉 15g，加热溶化。

说 明 书

一种卤代银纳米粒子及合成方法和应用

技术领域

本发明涉及一种抗菌纳米粒子及合成方法和应用。特别涉及在超声辅助条件下，利用含卤表面活性剂的卤素离子作为卤素来源，有机物部分对卤化银的粒径进行控制的纳米粒子及合成方法和应用。

背景技术

随着科学技术的发展，人们对环境微生物的研究和认识水平不断提高，在利用有益微生物为人类造福的同时，也十分警惕致病微生物的危害，细菌致病性微生物已成为人类健康的主要杀手之一。研究和生产同人类密切相关的抗菌材料已成为当今的重要课题，日益受到人们的关注。纳米微粒尺寸小，表面能高，比表面积远大于普通材料，同时材料表面存在大量配位不足的原子，这为杀菌离子提供了理想的附着环境，能有效地提高抗菌剂的使用效果，无机抗菌剂纳米化已成为一大趋势。

无机抗菌剂通常为含有抗菌金属离子（银、锌、铜）的无机盐纳米粒子、纳米级载体或具有纳米多孔性结构的亚微米载体和抗菌金属离子（银、锌、铜）复合而成的具有抗菌、抑菌功能的新型材料。在所有金属离子中，银离子的活性最高，因此研究也非常广泛。除了纯粹的无机纳米粒子外，最近也有一些银的络合物作为抗菌剂出现。用卤化银作为无机抗菌料，制备方法简单，无需复杂的载体合成，又因为银的含量高，在塑料或油漆等中添加在起到抗菌效果的同时，不会影响其他物理化学

性能。本发明在超声辅助及表面活性剂作用下制成卤化银纳米粒子，有很好的抗菌活性。

超声波提取生物纳米（超声波化学合成法）超声波化学反应中，起关键作用的是声波的空化效应，当超声波在液体中传播时，由于液体微粒的剧烈振动，会在液体内部产生小空洞。这些小空洞迅速胀大和闭合，会使液体微粒之间发生猛烈的撞击作用，从而产生几千到上万个大气压的压强。微粒间这种剧烈的相互作用，会使液体的温度骤然升高，起到了很好的搅拌作用，从而使两种不相溶的液体（如水和油）发生乳化，并且加速溶质的溶解，加速化学反应。这种由超声波作用在液体中所引起的各种效应称为超声波的空化作用。正是超声波的这种空化作用以及表面活性剂的存在，可使化学反应中的粒子直径为纳米级。

发明内容

本发明的目的是在超声波辅助及表面活性剂存在下合成一种具有高抗菌活性的卤化银纳米粒子。具体方案为：

一种卤代银纳米粒子，其特征在于是按下述方法合成的：将$AgNO_3$和钼酸盐按摩尔浓度 2:1 进行混合，搅拌均匀,在超声波作用下反应 2-4 小时，随后离心，洗涤；在超声波持续作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加和$AgNO_3$溶液相同体积，摩尔浓度比$AgNO_3$高 2.5 倍以上的含卤素离子的表面活性剂，滴加完成后继续超声反应 0.5-2 小时；制得粒径在 50-500nm的卤化银纳米粒子。

所述的$AgNO_3$浓度为 0.01M-1M。

所述的钼酸盐为钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵、钼酸镁中的任意一种或

几种混合物。

所述的每次加入的钼酸盐的总的摩尔浓度为 0.005M-0.5M。

所述的含卤素离子的表面活性剂为含氯表面活性剂和含溴表面活性剂。

所述的含氯表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵任意一种或几种混合物

所述的含溴表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵的任意一种或几种混合物。

本发明还公开了一种本发明产品的应用：用于抗菌。

进一步，本发明还公开了用于抗菌所进行的抗菌测试方法为：用于抗菌所进行的抗菌测试方法为：将斜面保存的金黄色葡萄球菌转接至液体培养基，37℃震荡培养 8h，0.9%生理盐水逐级稀释至 10^{-6}，精确称取所需卤化银粒子，与未凝固的固体培养基混合均匀，倒入培养皿中，待凝固后，取稀释好的菌液涂布在固体培养基表面，涂布均匀后，37℃恒温培养 24h后，数取各培养皿上的菌落数，并根据以下公式计算抑菌率

$$I=\left(1-\frac{A}{A_0}\right)\times 100\%$$

其中，A为加卤化银培养皿上的菌落数；A_0为阴性对照培养皿上的菌落数

所述固体培养基为蛋白胨 10g，酵母浸膏 5g，NaCl10g，加水至 1000mL，1M NaOH 调 pH7.0-pH7.2，调匀后加入琼脂粉 15g，加热溶化。

本发明的优点是：由于本发明的卤代银纳米粒子为纳米级尺寸，表

面能高，比表面积远大于普通材料，同时材料表面存在大量配位不足的原子，这为杀菌离子提供了理想的附着环境，所以能有效地提高抗菌剂的使用效果，经对比试验，本发明的卤代银纳米粒子具有较高的抗菌效果。本发明是无机抗菌剂纳米化这一大趋势的典型代表。（请补充）

附图说明

图 1 为实施例 1-3 的抗菌测试结果，横坐标为加入的纳米粒子的浓度，纵坐标为对金红葡萄球菌的抑制率；

图 2 为实施例 4-6 的抗菌测试结果，横坐标为加入的纳米粒子的浓度，纵坐标为对金红葡萄球菌的抑制率；

图 3 为实施例 6 和对比例 1 的抗菌结果对照，横坐标为加入的粒子的浓度，纵坐标为对金红葡萄球菌的抑制率。

具体实施方式

以下结合附图及实施例具体说明本发明的效果。

实例 1. 将 50mL0.2M的$AgNO_3$和 50mL0.1M钼酸钠进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 4 小时，随后离心，洗涤。在超声波作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加 50mL0.5M的十六烷基三甲基氯化铵，滴加完成后继续超声反应 1 小时。制得粒径在 50-500nm的溴化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试。

实例 2. 将 50mL0.01M的$AgNO_3$和 50mL0.005M钼酸钾进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 3 小时，随后离心，洗涤。在超声波作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加 50mL的 0.1M的十六烷基三甲

基氯化铵和 0.1M的十四烷基三甲基氯化铵混合液，滴加完成后继续超声反应 0.5 小时。制得粒径在 50-500nm的氯化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试。

实例 3. 将 50mL1M的$AgNO_3$和 50mL的 0.25M钼酸铵及 0.25M钼酸镁混合液进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 2 小时，随后离心，洗涤。在超声波作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加 50mL的 1M的十六烷基三甲基氯化铵、0.5M的十八烷基三甲基氯化铵及 1M的十四烷基三甲基氯化铵混合液，滴加完成后继续超声反应 2 小时。制得粒径在 50-500nm的氯化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试。

实例 4. 将 50mL1M的$AgNO_3$和 50mL的 0.1M钼酸钠、0.25M钼酸铵及 0.15M钼酸镁混合液进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 4 小时，随后离心，洗涤。在超声波作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加十四烷基三甲基溴化铵，滴加完成后继续超声反应 1 小时。制得粒径在 50-500nm的溴化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试。

实例 5. 将 50mL0.2M的$AgNO_3$和 50mL的 0.01M钼酸钠、0.025M钼酸铵、0.05M钼酸钾及 0.015M钼酸镁混合液进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 2 小时，随后离心，洗涤。在超声波作用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加 50mL的 0.2M十四烷基三甲基溴化铵及 0.8M十八烷基三甲基溴化铵，滴加完成后继续超声反应 1 小时。制得粒径在 50-500nm的溴化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试。

实例 6. 将 50mL0.2M的$AgNO_3$和 50mL的 0.1M钼酸镁进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应 2 小时，随后离心，洗涤。在超声波作

用下，向洗涤干净的固体粒子中缓慢滴加0.2M十四烷基三甲基溴化铵、0.6M十六烷基三甲基溴化铵及0.6M十八烷基三甲基溴化铵混合液，滴加完成后继续超声反应1小时。制得粒径在50-500nm的溴化银纳米粒子。用所得纳米粒子进行抗菌测试

对比例：将 50mL0.2M的$AgNO_3$和 50mL0.2MAgCl进行混合，搅拌均匀。在超声波作用下反应3小时，随后离心，洗涤。用所得粒子进行抗菌测试。

将实施例1～6的卤代银纳米粒子及对比例的卤代银纳米粒子进行对比抗菌试验，根据下列公式

抑制率（×100%）=（对照组菌数一样品的菌数）/对照组菌数

试验结果如图1～图3所示，由此可证明本发明的卤代银纳米粒子具有较高的抗菌效果。

说 明 书 附 图

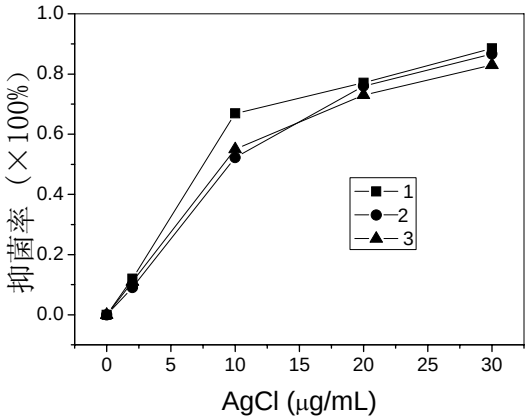

图1

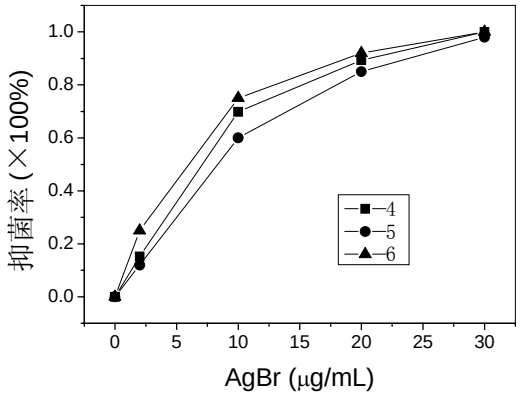

图2

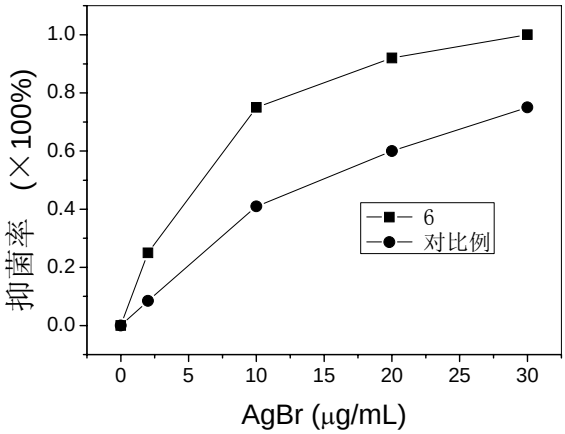

图3