



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00833

(22) Data de depozit: 18/10/2017

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• CROMATEC PLUS S.R.L.,
STR. PETRE ISPIRESCU, NR. 1,
TÂNCĂBEȘTI, IF, RO

(72) Inventatori:
• BICA IOAN, STR. ARMONIEI NR. 23,
BL. T3, SC. 3, ET. 2, AP. 11, TIMIȘOARA,
TM, RO;

• SEGNEANU ADINA-ELENA,
STR. MARTIR IOAN STANCIU NR. 8,
AP. 12, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BOBICA ADRIAN, STR. ADY ENDRE
NR. 12, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• VATZULIK BORIS, STR. PANDURILOR
NR. 50, REȘIȚA, CS, RO;
• CHIRIGIU LARISA MARINA ELISABETH,
STR. LT. TUDOR MIERTOIU NR. 40,
CÂRCEA, DJ, RO;
• GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA
NR. 160, GHIRODA, TM, RO

(54) MATERIALE PROTECTOARE ÎMPOTRIVA RADIAȚIILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale protectoare împotriva radiațiilor din imagistica medicală, pentru protecția personalului și pacienților împotriva radiațiilor specifice. Procedeu conform invenției constă în amestecarea mecanică a 25...65% volum cauciuc siliconic cu 20...60% volum pulbere de plumb cu dimensiuni maxime de 44 μm, sau 10% micro-particule de carbonil fier cu 5% întăritor, în prezența

unui catalizator uzual, la temperatura de 24...80°C; amestecul rezultat se laminează în prezența unui suport textil, sau prin injectare într-o matrită, rezultând un material sub formă de folii de diferite grosimi, cu care, pentru concentrații volumice de 65%, se obțin absorbții de radiații X de până la 80%.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



MATERIALE PROTECTOARE IMPOTRIVA RADIATIILOR

Inventia se refera la materiale cu proprietati de absorbtie a radiatiilor corpusculare si electromagnetice obtinute prin imersarea in matrici elastice de tip cauciuc sintetic industrial, medical si/sau bureti absorbanti a unei faze solide sub forma de nano-microparticule de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora pentru aplicatii medicale si/sau de securitate a persoanei. Materialele au aplicatii in industria medicala pentru protectia personalului sanitar si a pacientilor impotriva radiatiilor specifice imagisticii si tratamentului medical, protectia personalului care lucreaza in mediu cu radiatii corpusculare si electromagnetice precum si in aplicatii militare si aerospatiale.

Este cunoscut faptul ca plumbul, sub forma de benzi sau placi, este eficient in aplicatiile ce impun absorbtia radiatiilor corpusculare. In medicina de exemplu, acestea sunt acoperite cu cauciuc natural sau sintetic sau sunt acoperite cu tesatura si se intrebuinteaza sub forma de sorturi, gulere, paturi, etc. Dezavantajul echipamentelor pe baza de plumb este acela ca ele sunt incomode datorita greutatii si rigiditatii, exista pericolul sa se fisureze, nu pot fi utilizate sub forma de echipament de unica folosinta, isi modifica grosimea in timp prin curgere, au inertie termica mare, nu sunt fiabile si nu raspund rapid necesitatilor imediate in ceea ce priveste schimbarile rapide, stiintifice si tehnice in domeniul aparaturii medicale utilizate in terapia cu energii inalte, iar costurile de achizitie si intretinere a lor sunt foarte ridicate.

Scopul inventiei consta in elaborarea de materiale avansate care sa inlature dezavantajele de mai sus. Rezultatele stiintifice si tehnico-aplicative obtinute in domeniul nanostiintelor si in cel al nanotehnologiilor au deschis o noua era in domeniul materialelor avansate destinate absorbtiei eficiente a radiatiilor, acestea fiind cunoscute sub denumirea de „smart materials” [1-8], cu aplicatii importante in industrie si in scopuri bio-medicale [9]. Bazat pe rezultatele experimentale privind manufacturarea de smart materials [1-8], noile materiale conform inventiei constituie partea activa in procesul de amortizare a propagarii radiatiilor corpusculare si ofera o serie de avantaje in domeniul protectiei la diferitele tipuri de radiatii utilizate in tehnica medicala, tehnica militara si misiuni aerospatiale prin absorbtie selectiva a tipurilor de radiatie, greutate si preturi de productie reduse.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca se obtin: **i)** materiale cu proprietati de absorbtie a radiatiilor corpusculare si electromagnetice prin adausul in cauciucuri sintetice/ naturale, de aditivi, de tipul nano-microparticulelor de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora si polimerizarea matricei de baza in amestec cu catalizatorul specific acesteia in conditii de temperatura, camp magnetic si / sau electric pentru realizarea procesului de atenuare a tipului de radiatii impuse de aplicatie, **ii)** materiale hibride cu transmisie reglabila de radiatie corpusculara si sau

electromagnetica si care au functia de raspuns comandat in camp magnetic, electric, camp de forte mecanice sau combinatii ale acestora, realizate dintr-o membrana poroasa in care sunt absorbite nano-microparticulelor de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora, aflate intr-o matrice lichida (uleiuri minerale, comusi solubili pe baza de apa, apa usoara sau apa grea), peste care se polimerizeaza elastomeri magnetoreologici cu aditivi specifici aplicatiei personalizate. Noile materiale ofera o eficienta ridicata in procesul de absorbtie a diferitelor tipuri de radiatii in special a celor ionizante: X, alfa, beta, gama sau de electroni intalnite in aplicatii medicale, militare si aerospatiale.

Avantajele inventiei constau in aceea ca noile materiale, pe langa faptul ca se obtin printr-un procedeu tehnologic cu putine faze intermediare si cu costuri scazute fata de aceleasi tipuri realizate din placi de plumb, sunt mult mai usoare, nu expun persoanele care le utilizeaza la factori poluanti sunt usor de modelat pentru realizarea de echipamente de diverse forme si marimi si, nu in ultimul rand, sunt mult mai eficiente oferind o plaja larga de aplicatii in domeniul protectiei la radiatii.

Se dau in continuare exemple de realizare a materialelor absorbante de radiatii corpusculare si electromagnetice. Conform inventiei, pentru obtinerea materialelor protectoare impotriva radiatiilor corpusculare si electromagnetice, intr-o incinta cu atmosfera controlata sau in mediul ambiantal, dupa caz, se amesteca mecanic monomerul (cauciuc sintetic sau natural) cu nano-microparticule de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora in prezenta unui catalizator adecvat, intr-un interval de temperatura cuprins intre 24°C si cel mult 80°C , iar amestecurile se lamineaza in prezenta unui suport textil sau prin injectare intr-o matrita obtinandu-se folii de diferite grosimi sau sandwich, varianta 1 si, conform variantei 2, un burete se impregneaza cu o matrice lichida (uleiuri minerale sau apa in amestec cu nano-microparticule cu proprietati magnetice dielectrice si cu proprietati absorbante de radiatii corpusculare si/sau electromagnetice), iar ansamblul format este acoperit cu elastomer magnetoreologic care, la randul lui, are in componenta un monomer sintetic sau natural in amestec cu aditivi de tipul: nano-microparticule magnetizabile, absorbante de radiatii corpusculare si/sau electromagnetice si microparticule conductoare. In prezenta unui catalizator adecvat, in absenta sau in prezenta unui camp magnetic sau/si electric, amestecul polimerizeaza, obtinandu-se produsul absorbat de radiatii electromagnetice sau / si corpusculare corespunzator aplicatiei dorite.

Varianta 1.1: Folie

Pentru obtinerea unei folii cu proprietati de absorbtie a radiatiilor corpusculare si electromagnetice prin adausul in cauciucuri sintetice/ naturale de aditivi de tipul nano-microparticulelor de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora se urmeaza procedura:

a) Materiale:

- Cauciuc siliconic (SR) tip RTV 3325 de la Bluestar – Silicones;
- Intaritor (C) tip 6H de la Bluestar –Silicones;
- Pulbere de plumb (mPb) cu dimensiuni maxime de $44\mu\text{m}$ de la Aldrich si cu o concentratie de minimum 99%;
- Latex de la Wilsor

b) Procesul tehnologic:

Se realizeaza un amestec format din:

- SR (65%vol.),CI (10%) si mPb (20%vol.) care se omogenizeaza cu C (5%vol.),
- SR (45%vol.),CI (10%) si mPb (40%vol.) care se omogenizeaza cu C (5%vol.),
- SR (25%vol.),CI (10%) si mPb (60%vol.) care se omogenizeaza cu C (5%vol.),

Se obtine o masa lichida care se se toarna in matrite de diferite forme si dimensiuni care se acopera cu latex. Sub forma de folie, acesta are proprietatea de atenuare a radiatiilor de electroni (Fig.1), cu pana la 75%.

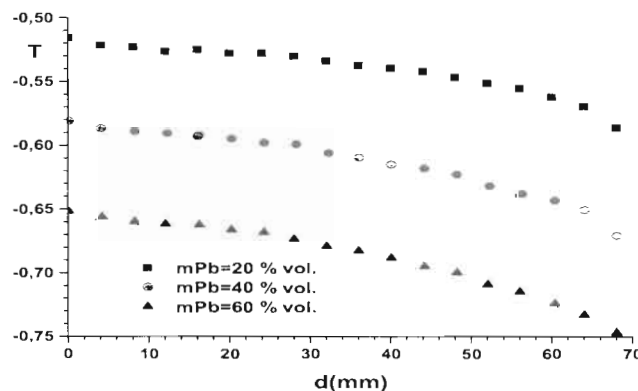


Fig.1. Transmisia T a radiatiei de electroni, cu energia $E=15\text{MeV}$ generata de accelefratorul liniar tip *Varian CLINAC 2100SC*, functie de adancimea d, in "fantoma de apa" a sondei de masura sarcini electrice.

Pentru acelasi tip de probe, experimentari efectuate cu generatorul de radiatii X fixat la tensiunea $U=70\text{kV}$ si pentru o cantitatea de sarcini electrice de $3,20\text{mC}$, s-a demonstrat ca are loc absorbtia de radiatii in probele expuse. In fig. 2 se observa ca in absenta probelor placa este inegrita, iar in prezenta probelor are loc o atenuare a transmisiei de radiatii X cu pana la 80%.

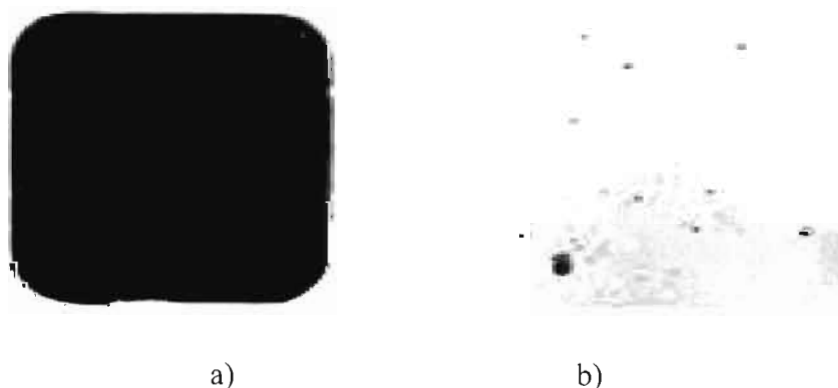


Fig.2. Microfilme obtinute la iradiieri cu radiatii X($U=70\text{kV}$, $q=3,2\text{mAs}$, $t=4\text{s}$): a) fara absorbant, b) cu absorbant.

Varianta1.2: Folie

Se realizeaza amestecurile de la **Varianta 1.1** si, in loc de mPb se introduc microparticule de carbonyl iron (CI).

Pentru concentratii volumice de 65% se obtin absorbtii de radiatii X de pana la 80% (Fig.2b).

Varianta2.1: Hibrid

Materiale hibride cu transmisie reglabila de radiatie corpusculara si sau electromagnetica si care au functia de raspuns comandat in camp magnetic, electric, camp de forte mecanice sau combinatii ale acestora, realizate dintr-o membrana poroasa in care sunt absorbite nano-microparticulelor de fier, gadoliniu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora, aflate intr-o matrice lichida (uleiuri minerale, comusi solubili pe baza de apa, apa usoara sau apa grea), peste care se polimerizeaza elastomeri magnetoreologici cu aditivi specifici aplicatiei personalizate.

Materiale utilizate:

- Pulbere de carbonyl iron (IC), de la Aldrich-Sigma, cu dimensiuni medii cuprinse intre 4,5 μm si 5,4 μm si avand fier in proportie de minimum 97%;
- Cauciuc siliconic (SR) tip RTV 3325 de la Bluestar – Silicones;
- Intaritor (C) tip 6H de la Bluestar – Silicones;
- Pulbere de plumb (mPb) de la Aldrich cu o concentratie de 99% si cu dimensiuni maxime de 44 μm ;
- Ulei siliconic (SO) de la Merck cu vascozitatea de 250mPa s, la temperatura de 25⁰ C;
- Nanoparticule de grafen (nGr) de la SkySpring Nanomaterials, Inc.cu dimensiuni cuprinse intre 6nm si 8nm;
- Tesatura (T) din in (30%) si nylon(70%) de la, cu ochiuri de 0,5mm,
- Banda din cupru (BCu) de la 3M, cu grosimea de 0.15mm, si
- Latex de la Wilsor

Procesul tehnologic:

a) Se realizeaza un amestec format din SO (92% masice) si nGr (8% masice) care se omogenizeaza la cald ($T=150^0$ C) pana se obtine o masa cu vascozitatea de cca 400mPas numita solutie de nanografen (SnGr) care, dupa racire, se depune in strat de 3mm pe fetele tesaturii prevazuta pe lungime cu electrozi din BCu, formand componenta 1 din Fig.3;

b) Se realizeaza un amestec format din SR (35% vol), mPb (60%vol.) si C (5% vol.) care se omogenizeaza la temperatura de 24⁰ C, dupa care se toarna in strat de cca 5mm (2) pe fetele componentei 1 din Fig.3. Dupa polimerizare (cca sase ore), un amestec format din SO (60% vol.), CI (30% vol.), mPb (5%vol.) si C (5% vol.) se omogenizeaza dupa care se toarna in strat de cca 3mm formand componenta 3, (Fig.2) acoperita cu latex, dupa polimerizare.

Sandwich-ul obtinut are avantajul de a absorbi radiatiile de electroni si X si, in plus, prin trecerea unui curent prin componenta 1, din Fig. 3, aduce temperatura la suprafata corpului 3 la valori ce-l face confortabil pentru pacienti. Prin adaus de material textil imbibat cu substante medicale utile pe fetele componentei 3, in timpul tratamentului cu energii inalte el devine confortabil si util inclusiv in tratamentul dermatologic.

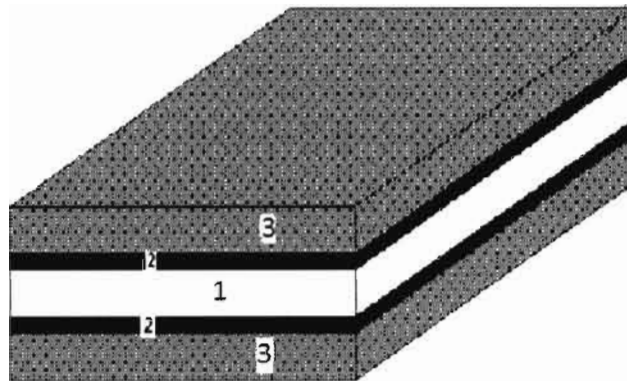


Fig.3. Material hibrid pentru absorbtie de radiatii X si tratamente medicale: 1, tesatura impregnata cu SnGr, 2, elastomer cu mPb, 3, elastomer magnetoreologic.

Prin adaus de CI, componenta 3 devine magnetizabila facand ca prinderea foliei, paturei sau a unui produs cu forma anatomica utila sa se realizeze magnetic.

Varianta2.2: Hibrid

In Varianta2.2.1: Hibrid se inlocuiesc pozitiile 1 si 2 cu un burete de 5mm grosime umplut cu un amestec format din mPb sau CI (in concentratie volumica de 60%) si ulei silionic sau ulei mineral (40%vol.) si se acopera cu elastomer magnetoreologic. Supus unei iradierii cu RX ($U=70\text{kV}$, $q=3,20\text{mAs}$), timp de 16s, absorbtia de radiatie X este de pana la 75% (Fig.4a), comparativ cu rezultatul obtinut pentru cazul in care iradierea se realizeaza in absenta asorbantului (Fig.4b).



a)



b)

Fig.4. Microfilme cu transmitia radiatiei X ($U=70\text{kV}$, $q=3,2\text{mAs}$, $t=16\text{s}$): a) cu proba,

c) fara proba absorbanta.

Varianta2.2.2: Hibrid

Se inlocuieste in **Varianta2.2.1: Hibrid** buretele cu doua folii din elasomer, in grosime de cca 0,5mm, intre care se introduc microparticule de CI. Ansamblul, identic cu cel din Fig.3 se impregneaza cu stratul 3. Se obtine un material absorbant de radiatii X cu transmisia reglabila in camp magnetic, asa cum se arata in Fig.5.

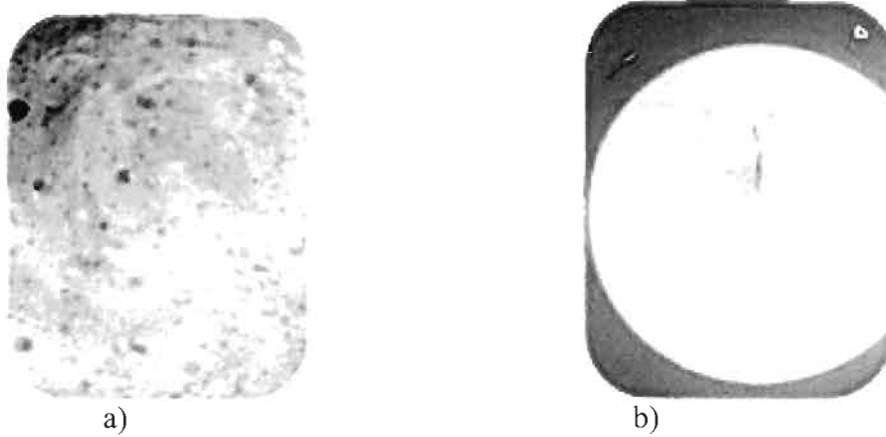


Fig.5. Transmisia radiatiei X ($U=70\text{kV}$, $q=5\text{mAs}$, $t=4\text{s}$): a) in absenta campului magnetic, b) in prezenta campului magnetic ($B=350\text{mT}$).

Referințe bibliografice:

- [1] I. Bica, *J. Ind. Eng. Chem*, vol. 12, nr.5, p. 806-810 (2006).
- [2] I. Bica, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol.299, nr.2, p.412-418, (2006)
- [3] I. Bica, *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, p.N147-N151 (2006)
- [4] X. Zhang, S. Peng, W. Wen, W. Li, *Smart Mater. Struct.*, vol. 17, p.1-5 (2008)
- [5] I. Bica, H. J. Choi, *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 22, nr 29, p. 5041-5064 (2008)
- [6] I Bica, EM Anitas, M Bunoiu, B Vatzulik, I Juganaru, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 3994-3999, (2014).
- [7] I Bica, *J. Ind.Eng. Chem.* 18 , 483-486, (2012),
- [8] I Bica, EM Anitas, M Bunoiu, L Iordaconiu, CM Bortun, LME Averis, *Rom. J.Phys.*61 464-472, (2016).
- [9] Vijai K. Varadan, Linfeng Chei, Jining Xie, *Nanomedicine, Design and applications of magnetic Nanomaterials, nanosensors and Nanosystems*, This edition first published 2008, John Wiley&Sons, Ltd, UK.

Revendicari

Materiale cu proprietati de absorbtie a radiatiilor corpusculare si electromagnetice pentru aplicatii in industria medicala, protectia personalului sanitar si a pacientilor impotriva radiatiilor specifice imagisticii si tratamentului medical, protectia personalului care lucreaza in mediu cu radiatii corpusculare si electromagnetice precum si in aplicatii militare si aerospatiale **caracterizat prin aceea ca:**

1. Intr-o incinta cu atmosfera controlata sau in mediul ambiantal, dupa caz, se amesteca mecanic monomerul (cauciuc sintetic sau natural) cu nano-microparticule de fier, gadolinu, plumb, aluminiu, grafen, carbon, compusi organometalici sau combinatii ale acestora in prezenta unui catalizator adecvat, intr-un interval de temperatura cuprins intre 24⁰C si cel mult 80⁰C, iar amestecurile se lamineaza in prezenta unui suport textil sau prin injectare intr-o matrita obtinandu-se folii de diferite grosimi (varianta 1),

2. Un burete se impregneaza cu o matrice lichida de tip uleiuri minerale sau apa in amestec cu nano-microparticule cu proprietati magnetice dielectrice si cu proprietati absorbante de radiatii corpusculare si/sau electromagnetice, iar ansamblul format este acoperit cu elastomer magnetoreologic care, la randul lui, are in componenta un monomer sintetic sau natural in amestec cu aditivi de tipul: nano-microparticule magnetizabile absorbante de radiatii corpusculare si/sau electromagnetice si microparticule conductoare, ansamblul fiind prevazut la capeti cu electrozi conductori, iar in prezenta unui catalizator adecvat, in absenta sau in prezenta unui camp magnetic sau/si electric, amestecul polimerizeaza obtinandu-se un material hibrid cu transmisie reglabila de radiatie corpusculara si/sau electromagnetica, care are functia de raspuns comandata in camp magnetic, electric, camp de forte mecanice sau combinatii ale acestora (varianta 2).