



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00065**

(22) Data de depozit: **04/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **IORDACHE TANȚA-VERONA,
ALEEA DOLINA NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ZAHARIA ANAMARIA,
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI
NR. 16, BL. A28, SC. C, ET. 2, AP. 37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RADU ANITA LAURA,
INTRAREA CUCURUZULUI NR. 20,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GAVRILĂ ANA-MIHAELA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.50, BL.R11,
SC.B, AP.69, ET.6, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI
NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STOICA ELENA BIANCA,
SAT ȘERBĂNEASA NR.23,
COMUNA VALEA LUNGĂ, DB, RO;**
• **APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI,
NR. 10, BL. P60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PARTICULE ANTIMICROBIENE HIBRIDE ȘI PROCEDEU
DE PRODUCERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

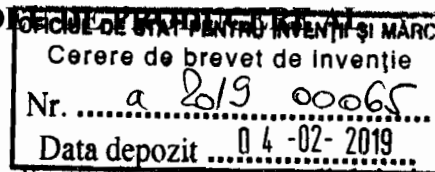
Invenția se referă la particule antimicrobiene hibride, cu aplicații în protecția mediului și sănătate, și la un procedeu pentru obținerea acestora. Particulele conform invenției sunt constituite (în procente masice) din 75...86% caolin, 10...18% viniltrimetoxisilan sau viniltriethoxisilan, și 5...7% clorură de vinilbenzil trimetilamoniu, având o densitate de 2,42...2,47 g/cm³. Procedeu conform invenției constă în tratarea

caolinului cu dimetilsulfoxid, pentru mărirea distanței interlamelare, după care are loc silanizarea cu un monomer silanic conținând grupe vinilice, și în final are loc grefarea radicalică a unui monomer vinilic nesilanic, conținând grupări de săruri cuaternare de amoniu de tip clorură de vinilbenzil trimetilamoniu.

Revendicări: 2



PARTICULE ANTIMICROBIENE HIBRIDE SI PROCEDURI DE OBTINERE SI MARCAREA ACESTORA



Invenția se referă la particule antimicrobiene hibride cu aplicații în protecția mediului și sănătate și la un procedeu pentru producerea acestora. În prezent se cunosc mai multe tipuri de particule antimicrobiene cu procedeele de producere respective. Astfel, în articolul: **Anqiang Zhang, Qiongqiong Liu, Yufeng Lei, Shuanghao Hong, Yaling Lin, Synthesis and antimicrobial activities of acrylamide polymers containing quaternary ammonium salts on bacteria and phytopathogenic fungi, Reactive & Functional Polymers 88 (2015) 39–46**, se descrie obținerea unor particule polimerice, prin polimerizarea radicalică a unor derivați (săruri cuaternare de amoniu) de acrilamidă. Metoda este foarte laborioasă, întrucât presupune mai întâi obținerea derivaților monomeri, conținând săruri cuaternare de amoniu, apoi polimerizarea acestora, precipitarea într-un nonsolvent periculos (acetona) și mărunțirea. Au fost preparate și alte particule polimerice, având grupări de săruri cuaternare de amoniu. Astfel, în articolul: **Weiqliang Zhong, Chenyun Dong, Runqi Liuyang, Qizhi Guo, Hong Zeng, Yaling Lin, Anqiang Zhang, Controllable synthesis and antimicrobial activities of acrylate polymers containing quaternary ammonium salts, Reactive and Functional Polymers 121 (2017) 110–118**, se prezintă obținerea unor particule pe bază de poli(2-(dimetilamino)etil metacrilat) conținând grupări de săruri cuaternare de amoniu. Mai întâi se prepară polimerul, prin polimerizarea 2-(dimetilamino)etil metacrilatului prin tehnica ATRP și apoi acesta este transformat în sare cuaternara de amoniu, cu clorură de benzil. Și această metodă este foarte laborioasă și necesită în final o fază de mărunțire. În articolul: **S. Jiang, L. Wang, H. Yu, Y. Chen, Q. Shi,, Study on antibacterial behavior of insoluble quaternary ammonium, J. Appl. Polym. Sci. 99 (2006) 2389–239**, se descrie obținerea unor particule de polistiren antimicrobiene, prin grefarea de săruri cuaternare de amoniu pe particulele de polistiren. Dezavantajul tuturor particulelor antimicrobiene polimerice este densitatea lor redusă și o balanță hidrofil- hidrofob neadecvată a suprafeței lor, care le fac dificil de aplicat în protecția mediului și sănătate. În articolul: **Zhenfeng Huang, Runqi Liuyanga, Chengyun Dong, Yufeng Lei, Anqiang Zhang, Yaling Lin, Polymeric quaternary ammonium salt activity against Fusarium oxysporum f. sp. cubense race 4: Synthesis, structure-activity relationship and mode of action, Reactive and Functional Polymers 114 (2017) 13–22**, și în articolul: **Chenyun Dong, Wanling You, Ruqi Liuyang, Yufeng Lei, Anqiang Zhang, Yaling Lin, Anti-Rhizoctonia solani activity by polymeric quaternary ammonium salt and its mechanism of action, Reactive and Functional Polymers 125 (2018) 1–10**, se descrie obținerea unor particule antimicrobiene pe bază de polisiloxani și săruri cuaternare de amoniu. Și această metodă este foarte laborioasă, implicând sinteza unor intermediari urmată de polimerizarea acestora și în același timp folosește produse scumpe cum ar fi dimetilsiloxanul. În articolul: **Baojiao Gao, Changsheng Qi, Qing Liu,**

Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance, Applied Surface Science 254 (2008) 4159–4165, se descrie obținerea unor particule antimicrobiene hibride. Produsul are dezavantajul că se obține printr-o procedură deosebit de complexă. Mai întâi se face o silanizare a suprafeței silicei, cu 3-metacriloxipropil trimetoxisilan, pentru a introduce grupe vinilice polimerizabile. Apoi are loc grefarea polistirenului pe suprafața silicei, prin polimerizare radicalică. Apoi are loc clorometilarea polistirenului grefat, cu 1,4-bis(clorometiloxi)butan, (o faza ea însăși foarte complexă și dificil de controlat) și în final are loc cuaternizarea hibridului prin reacția cu trietilamină sau tri n-butilamină. În brevetul: *Swadeshmukul Santra, Joshua Bazata, Mikael Young, Core-shell quaternary ammonium nanomaterials, methods and applications, US 2014/0308330 A1, 2014*, se descrie obținerea unor particule miez-manta, prin imobilizarea unor săruri cuaternare de amoniu pe suprafața silicei. Obținerea particulelor se face prin reacția sol-gel a tetraetoxisilanului (TEOS) în prezența unor săruri cuaternare de amoniu. Metoda are dezavantajul că legarea sării cuaternare de amoniu este necovalentă, aceasta putând difuza în mediu, cu efecte grave.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se produc noi particule hibride antimicrobiene pornind de la caolin (K), care este mai întâi tratat cu dimetilsulfoxid (DMSO) pentru mărirea distanței interlamelare, după care are loc silanizarea cu un monomer silanic conținând grupe vinilice: viniltrimetoxisilan (VTMS) sau viniltriethoxisilan (VTES) și în final are loc grefarea radicalică a unui monomer vinilic nesilanic, conținând grupări de săruri cuaternare de amoniu: clorură de vinilbenzil trimetilamoniu (VBTAC).

Particulele antimicrobiene hibride conform invenției înlătură dezavantajele particulelor menționate anterior prin aceea că sunt constituite din K, VTMS sau VTES și VBTAC în procente de 75-85% K, 18-10% VTMS sau VTES și 7-5% VBTAC (masic) și au o densitate de 2,42- 2,47 g/cm³, iar procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că o cantitate de caolin (K) este dispersată într-un amestec de DMSO cu apă- raportul volumeric DMSO: apă fiind de 10-14: 1- la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă de 1: 5- 7, amestecul de reacție fiind menținut sub agitare magnetică constantă timp de 8-12 zile la temperatura de 70-90°C, suspensia fiind apoi răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C), iar produsul de reacție (K-D) fiind recuperat prin centrifugare la 5000- 7000 rpm și purificat prin spălare, mai întâi cu etanol, în două etape, la un raport masă: volum, între K și etanol, în fiecare etapă, de 1: 4- 6, apoi cu izopropanol, în două etape, la un raport masă: volum, între K și izopropanol, în fiecare etapă de 1: 4- 6, produsul fiind apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 40- 60 °C, timp de 18- 30 ore, după care K-D obținut este reacționat cu organovinilsilan (VTMS sau VTES), la un raport masă: volum între K și vinilsilan de 1:4- 6, sub atmosferă de azot, amestecul de reacție fiind încălzit la 120 -190°C, sub agitare magnetică, timp de 40- 48 ore și apoi răcit, prin lăsare la

temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS sau K-VTES) este recuperat prin centrifugare la 5000- 7000 rpm și spălat cu toluen, în 3 etape, la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 8- 12, produsul fiind uscat într-o etuvă, la temperatura de 100-120 °C, timp de 18-30 ore, K-VTMS sau K-VTES fiind apoi tratat, la temperatura de 65-80 °C, timp de 0,5-1,5 ore, în atmosferă de azot, sub agitare magnetică, cu o soluție de azoizobutirodinitril (AIBN,) preparată în amestec 40-60:60-40 (volumetric) de etanol (ETOH) cu dimetilformamida (DMF), având concentrația de 1-2% AIBN, raportul masă: volum între K-VTMS sau K-VTES și soluția de inițiator fiind de 1:5- 7 și după terminarea perioadei, este adăugată soluția, formată în prealabil, prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți: 40-60:60-40 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 20-25%, raportul masic între VBTAC și K-VTMS sau K-VTES fiind de 1,5- 2,5: 1 și amestecul de reacție este lăsat la 65- 80°C , sub atmosfera de azot și agitare magnetică, timp de 18-30 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei iar produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC sau K-VTES-VBTAC) fiind recuperat prin centrifugare la 5000 - 7000 rpm și purificat prin spălare în 2 etape cu amestec 40-60: 60-40, volumetric, de ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 25- 35, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 40- 60°C, timp de 18-30 ore.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Particulele prezintă o densitate adecvată, ceea ce permite folosirea lor în protecția mediului;
- Particulele, fiind preponderent anorganice, au suprafața cu o balanță hidofil- hidrofob convenabilă pentru aplicații de mediu și de sănătate;
- Particule sunt constituite preponderent dintr-o materie primă ieftină (caolinul), ceea ce asigură particulelor hibride antimicrobiene un preț de cost redus;
- Deoarece, sarea cuaternară de amoniu este legată covalent pe suport, caracterul antimicrobian al particulelor este permanent și totodată sarea cuaternară de amoniu nu migrează în mediu;
- Particulele nu necesită condiții speciale de păstrare putând fi folosite ca atare pentru aplicații de mediu și de sănătate;
- Procedul nu necesită o fază de mărunțire, care se știe, este mare consumatoare de energie;
- Procedul propus este simplificat față de alte procedee de legare covalentă a sării cuaternare de amoniu;
- Procedul permite dirijarea porozității și a proprietăților fizico-mecanice, prin alegerea corespunzătoare a silanului și a parametrilor de lucru.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției: Exemplul 1 Într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50 g K peste care s-au introdus 250 mL de amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 10:1), corespunzând la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă de 1: 5. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 12 zile la temperatura de 70°C. La terminarea timpului de tratare,

suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 5000 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 5000 rpm, în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la raport masă: volum între K și etanol, în fiecare etapă, de 1:4, folosind câte 200 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport, masă: volum, între K și izopropanol, de 1:4, folosind în fiecare etapă câte 200 mL izopropanol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 40 °C, timp de 30 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL. Peste K-D, s-au introdus 4 mL organovinilsilan (VTMS), corespunzând la un raport masă: volum între K și vinilsilan de 1:4, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 190 °C, sub agitare magnetică, timp de 40 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS) a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii cu câte 8 mL toluen, în 3 etape la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 8, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 100°C, timp de 30 ore. 1g K-VTMS obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi de 25 mL unde a fost tratat, la temperatura de 65°C, timp de 1,5 ore, în atmosferă de azot, cu 5 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 40:60 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 2% AIBN, raportul masă: volum între K-VTMS și soluția de inițiator fiind de 1: 5 și după terminarea celor 1,5 ore, au fost adaugați 6 mL din soluția, preparată în prealabil, prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 40:60, volumetric, ETOH:DMF având o concentrație de VBTAC de 20%, raportul masic între VBTAC și K- VTMS fiind de 1,5: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 65°C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 30 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 5000 rpm și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii în 2 etape, cu amestec 40: 60, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 25 mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 25, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 40 °C, timp de 30 ore. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 85% K, 10%, VTMS și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,47 g/cm³.

Exemplu 2. Într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50 g K peste care s-au introdus 350 mL amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 14:1), la un raport masă: volum de caolin: amestec DMSO cu apă de 1: 7. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 8 zile la temperatura de 90°C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 7000 rpm, în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la raport masă: volum între K: etanol, în fiecare etapă, de 1:6, folosind câte 300 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport masă: volum între K: izopropanol, de 1:6, folosind în fiecare etapă, câte 300 mL izopropanol.

Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 60 °C timp de 18 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL. Peste K-D s-au introdus 6 mL organovinilsilan (VTMS), corespunzând la un raport masă: volum între K: vinilsilan de 1:6, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 120°C, sub agitare magnetică, timp de 48 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS) a fost recuperat prin centrifugare la 5000 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii, tot la 5000 rpm, cu câte 12 mL toluen, în 3 etape la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 12, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 120°C, timp de 18 ore. 1g K-VTMS obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL, unde a fost tratat, la temperatura de 80°C, timp de 0,5 ore, în atmosfera de azot, cu 7 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 60:40 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1% AIBN, raportul masă: volum între K-VTMS și soluția de inițiator fiind de 1:7 și după terminarea celor 0,5 ore, au fost adăugați 7,5 mL din soluția preparată în prealabil prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 60:40 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 25%, raportul masic între VBTAC și K- VTMS fiind de 2,5: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 80 °C, sub atmosfera de azot și agitare magnetică, timp de 18 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rpm și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 2 etape, cu amestec 60: 40, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 35 mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1:35, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 60 °C, timp de 18 ore. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 75% K, 18%, VTMS și 7% VBTAC și cu densitatea de 2,42 g /cm³.

Exemplu 3. Într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50 g K, peste care s-a introdus 300 mL de amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 12:1), la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă, de 1: 6. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 10 zile la temperatura de 80°C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 6000 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 7000 rpm în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la un raport masă: volum între K și etanol, în fiecare etapă, de 1:5, folosind câte 250 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport masă: volum între K și izopropanol, de 1:5, folosind în fiecare etapă câte 250 mL izopropanol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 70 °C, timp de 24 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL. Peste K-D s-au introdus 5 mL organovinilsilan (VTMS), corespunzând la un raport masa: volum între K și vinilsilan de 1:5, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 150°C, sub agitare magnetică, timp de 48 ore și apoi răcit, prin lasare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS) a fost recuperat prin centrifugare la 6000 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii, tot la 6000

rpm, cu câte 10 mL toluen, în 3 etape la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 10 , produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 105°C , timp de 24 ore. 1g K-VTMS obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL, unde a fost tratat, la temperatura de 70°C, timp de 1 ora, în atmosfera de azot, cu 6 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 50:50 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1, 5 % AIBN, raportul masă: volum între K-VTMS și soluția de inițiator fiind de 1:6 și după terminarea orei de reacție, au fost adăugați 7,1 mL din soluția preparată în prealabil prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 50:50 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 22% , raportul masic între VBTAC și K- VTMS fiind de 2: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 70 °C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 24 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 6000 rpm și a fost purificat prin spălare, în fiolele centrifugii, în 2 etape, cu amestec 50: 50, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 30 mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 30, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 70 °C, timp de 24 ore. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 80% K, 14%, VTMS și 6% VBTAC și cu densitatea de 2,45 g /cm³

Exemplul 4: într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50 g K peste care s-au introdus 275 mL de amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 11:1), corespunzând la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă de 1: 5,5. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 9 zile la temperatura de 75°C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 5500 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 6500 rpm, în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în doua etape, la raport masă: volum între K și etanol, în fiecare etapă, de 1:4,5, folosind câte 225 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport, masă: volum, între K și izopropanol, de 1:5,5, folosind în fiecare etapă câte 275 mL izopropanol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 45 °C, timp de 28 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL. Peste K-D, s-au introdus 4,5 mL organovinilsilan (VTES), corespunzând la un raport masă: volum între K și vinilsilan de 1:4,5, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 175 °C , sub agitare magnetică, timp de 44 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTES) a fost recuperat prin centrifugare la 6500 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii cu câte 9 mL toluen, în 3 etape la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 9 , produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 105°C , timp de 26 ore. 1g K-VTES obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi de 25 mL unde a fost tratat, la temperatura de 70°C, timp de 1 oră și 15 minute, în atmosferă de azot, cu 5,5 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 45:55 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1,5% AIBN, raportul masă: volum între K-VTES și soluția de inițiator fiind de 1:5,5 și după terminarea celor 1,5 ore, au fost adăugați

6 mL din soluția, preparată în prealabil, prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 45:55, volumetric, EtOH:DMF având o concentrație de VBTAC de 20%, raportul masic între VBTAC și K-VTES fiind de 1,5: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 75°C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 28 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTES-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 5500 rpm și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 2 etape, cu amestec 45: 55, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 28 mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 28, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 45 °C, timp de 26 ore. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 82% K, 13%, VTES și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,46 g/cm³.

Exemplu 5 Într-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50g K peste care s-au introdus 325 mL amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 13:1), la un raport masă: volum între caolin și amestecul de DMSO cu apă de 1: 6,5. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 11 zile la temperatura de 85 °C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 6500 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 5500 rpm, în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la raport masă: volum între K: etanol, în fiecare etapă, de 1:6,5, folosind câte 325 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport masă: volum între K: izopropanol, de 1:5,5, folosind în fiecare etapă, câte 275 mL izopropanol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 75 °C timp de 22 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gături, de 25 mL. Peste K-D s-au introdus 5,5 mL organovinilsilan (VTES), corespunzând la un raport masă: volum între K: vinilsilan de 1:5,5, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 135°C, sub agitare magnetică, timp de 46 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTES) a fost recuperat prin centrifugare la 6200 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii, la 5400 rpm, cu câte 11 mL toluen, în 3 etape, la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 11 , produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 115°C , timp de 20 ore. 1g K-VTES obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gături, de 25 mL, unde a fost tratat, la temperatura de 70°C, timp de 45 minute, în atmosfera de azot, cu 6,5 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 55:45 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1,7 % AIBN, raportul masă: volum între K-VTES și soluția de inițiator fiind de 1:6,5 și după terminarea celor 45 minute, au fost adăugați 7,5 mL din soluția preparată în prealabil prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 55:45 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 25%, raportul masic între VBTAC și K- VTES fiind de 2,5: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 75 °C, sub atmosfera de azot și agitare magnetică, timp de 20 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTES-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rpm și a fost purificat prin spălare în fiolele centrifugii, în 2 etape, cu amestec 60: 40, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 32

mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 32, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 65 °C, timp de 26 ore. -au obținut particule antimicrobiene constituite din 82% K, 13%, VTES și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,46 g /cm³.

Exemplu 6. Intr-un pahar Erlenmeyer de 500 mL a fost introdusă o cantitate de 50g K, peste care s-a introdus 300 mL de amestec de DMSO cu apă (raportul volumeric DMSO: apă fiind de 10:1), la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă, de 1: 6. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică constantă timp de 11 zile la temperatura de 75 °C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 6800 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 5500 rpm în fiolele centrifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la un raport masă: volum între K și etanol, în fiecare etapă, de 1:5,5, folosind câte 275 mL etanol, apoi cu izopropanol, în două etape, la raport masă: volum între K și izopropanol, de 1:4,5, folosind în fiecare etapă câte 225 mL izopropanol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 65 °C, timp de 24 ore. S-a luat 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL. Peste K-D s-au introdus 4,5 mL organovinilsilan (VTES), corespunzând la un raport masă: volum între K și vinilsilan de 1:4,5, sub atmosferă de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 165°C , sub agitare magnetică, timp de 44 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTES) a fost recuperat prin centrifugare la 5800 rpm. Produsul a fost spălat în fiolele centrifugii, la 6500 rpm, cu câte 10 mL toluen, în 3 etape, la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 10 , produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 105°C , timp de 27 ore. 1g K-VTES obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 mL, unde a fost tratat, la temperatura de 75°C, timp de 1 ora, în atmosfera de azot, cu 6 mL soluție de AIBN, preparată în amestec 50:50 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1, 5 % AIBN, raportul masă: volum între K-VTES și soluția de initiator fiind de 1:6 și după terminarea orei de reacție, au fost adăugați 7,1 mL din soluția preparată în prealabil prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți 50:50 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 22% , raportul masic între VBTAC și K- VTES fiind de 2: 1. Amestecul de reacție a fost lăsat la 70 °C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 24 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTES-VBTAC) a fost recuperat prin centrifugare la 7000 rpm și a fost purificat prin spălare, în fiolele centrifugii, în 2 etape, cu amestec 50: 50, volumetric, ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută cu câte 30 mL amestec, la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 30, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 65 °C, timp de 30 ore. -au obținut particule antimicrobiene constituite din 78% K, 16%, VTES și 6% VBTAC și cu densitatea de 2,45 g /cm³.

PARTICULE ANTIMICROBIENE HIBRIDE ȘI PROCEDEU DE PRODUCERE AL ACESTORA**Revendicari**

1. Particule antimicrobiene hibride, caracterizate prin aceea că sunt constituite din caolin (K), organosilani: viniltrimetoxisilan (VTMS) sau viniltriethoxisilan (VTES) și un monomer vinilic nesilanic, conținând grupări de săruri cuaternare de amoniu : clorură de vinilbenzil trimetilamoniu (VBTAC), în procente de 75-85% K, 18-10% VTMS sau VTES și 7-5% VBTAC (masic) și au o densitate de 2,42- 2,47 g/cm³.
2. Procedeu de obtinere a particulelor antimicrobiene hibride, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea că o cantitate de caolin (K) este dispersată într-un amestec de DMSO cu apă- raportul volumeric DMSO: apă fiind de 10-14: 1- la un raport masă: volum între caolin și amestecul DMSO cu apă de 1: 5- 7, amestecul de reacție fiind menținut sub agitare magnetică constantă timp de 8-12 zile la temperatura de 70-90°C, suspensia fiind apoi răcită, prin lăsare la temperatura camerei (cca 22 °C), iar produsul de reacție (K-D) fiind recuperat prin centrifugare la 5000- 7000 rpm și purificat prin spălare, mai întâi cu etanol, în două etape, la un raport masă: volum, între K și etanol, în fiecare etapă, de 1: 4- 6, apoi cu izopropanol, în două etape, la un raport masă: volum, între K și izopropanol, în fiecare etapă de 1: 4- 6, produsul fiind apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 40-60 °C, timp de 18- 30 ore, după care K-D obținut este reacționat cu organovinilsilan (VTMS sau VTES), la un raport masă: volum între K și vinilsilan de 1:4- 6, sub atmosferă de azot, amestecul de reacție fiind încălzit la 120 -190°C, sub agitare magnetică, timp de 40- 48 ore și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS sau K-VTES) este recuperat prin centrifugare la 5000- 7000 rpm și spălat cu toluen, în 3 etape, la un raport, în fiecare etapă, între solid și toluen de 1: 8- 12, produsul fiind uscat într-o etuvă, la temperatura de 100-120 °C, timp de 18-30 ore, K-VTMS sau K-VTES fiind apoi tratat, la temperatura de 65-80 °C, timp de 0,5-1,5 ore, în atmosferă de azot, sub agitare magnetică, cu o soluție de azoizobutirodinitril (AIBN,) preparată în amestec 40-60:60-40 (volumetric) de etanol (ETOH) cu dimetilformamida (DMF), având concentrația de 1-2% AIBN, raportul masă: volum între K-VTMS sau K-VTES și soluția de inițiator fiind de 1:5- 7 și după terminarea perioadei, este adăugată soluția, formată în prealabil, prin dizolvarea VBTAC într-un amestec de solvenți: 40-60:60-40 ETOH:DMF, având o concentrație de VBTAC de 20-25%, raportul masic între VBTAC și K-VTMS sau K-VTES fiind de 1,5- 2,5: 1 și amestecul de reacție este lăsat la 65- 80°C , sub atmosfera de azot și agitare magnetică, timp de 18-30 ore, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei iar produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC sau K-VTES-VBTAC) fiind recuperat prin centrifugare la 5000 - 7000 rpm și purificat prin spălare în 2 etape cu amestec 40-60: 60-40, volumetric, de ETOH:DMF, fiecare etapă de spălare fiind făcută la un raport masă: volum între solid și lichid de 1: 25- 35, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 40- 60°C, timp de 18-30 ore.