



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2019 00065**
- (22) Data de depozit: **04/02/2019**
- (45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

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

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

(72) Inventatori:  
• **IODACHE 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**XIAOCHAO ZUO Ș.A., "EFFECT OF  
INTERCALATION AGENTS ON  
MORPHOLOGY OF EXFOLIATED  
KAOLINITE", MINERALS, VOL. 7, P. 249,  
2017; RAJI M., MEKHZOU M. E. M.,  
RODRIGUE D., QAISS A. E. K., BOUHFID  
R., "EFFECT OF SILANE  
FUNCTIONALIZATION ON PROPERTIES  
OF POLYPROPYLENE/CLAY  
NANOCOMPOSITES", COMPOSITES  
PART. B., 2018**

(54) **PARTICULE HIBRIDE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE  
AL ACESTORA**



1           Invenția se referă la particule hibride pe bază de caolin și organosilani, cu aplicații în  
2 protecția mediului și sănătate și la un procedeu pentru obținerea acestora. În prezent se  
3 cunosc mai multe tipuri de particule antimicrobiene cu procedeele de producere respective.

4           Astfel, în articolul: **Anqiang Zhang, Qiongqiong Liu , Yufeng Lei, Shuanghao**  
5 **Hong, Yaling Lin, *Synthesis and antimicrobial activities of acrylamide polymers***  
6 **containing quaternary ammonium salts on bacteria and phytopathogenic fungi,**  
7 **Reactive & Funcțional Polymers, 88, (2015), 39-46**, se descrie obținerea unor particule  
8 polimerice, prin polimerizarea radicalică a unor derivați (săruri cuaternare de amoniu) de  
9 acrilamidă. Metoda este foarte laborioasă, întrucât presupune mai întâi obținerea derivaților  
10 monomeri, conținând săruri cuaternare de amoniu, apoi polimerizarea acestora, precipitarea  
11 într-un nonsolvent periculos (acetona) și mărunțirea. Au fost preparate și alte particule  
12 polimerice, având grupări de săruri cuaternare de amoniu.

13           Astfel, în articolul: **Weiqliang Zhong, Chenyun Dong, Runqi Liuyang, Qizhi Guo,**  
14 **Hong Zeng, Yaling Linb, Anqiang Zhang, *Controllable synthesis and antimicrobial***  
15 **activities of acrylate polymers containing quaternary ammonium salts, Reactive and**  
16 **Functional Polymers, 121, (2017), 110-118**, se prezintă obținerea unor particule pe bază  
17 de poli(2-(dimetilamino)etil metacrilat) conținând grupări de săruri cuaternare de amoniu. Mai  
18 întâi se prepară polimerul, prin polimerizarea 2-(dimetilamino)etil metacrilatului prin tehnica  
19 ATRP și apoi acesta este transformat în sare cuaternară de amoniu, cu clorură de benzil. Și  
20 această metodă este foarte laborioasă și necesită în final o fază de mărunțire.

21           În articolul: **S. Jiang, L. Wang, H. Yu, Y. Chen, Q. Shi., *Study on antibacterial***  
22 **behavior of insoluble quaternary ammonium, J. Appl. Polym. Sci., 99, (2006), 2389-239,**  
23 se descrie obținerea unor particule de polistiren antimicrobiene, prin grefarea de săruri  
24 cuaternare de amoniu pe particulele de polistiren. Dezavantajul tuturor particulelor  
25 antimicrobiene polimerice este densitatea lor redusă și o balanță hidrofili- hidrofob  
26 neadecvată a suprafeței lor, care le fac dificil de aplicat în protecția mediului și sănătate.

27           În articolul: **Zhenfeng Huang, Runqi Liuyanga, Chengyun Dong, Yufeng Lei,**  
28 **Anqiang Zhang, Yaling Lin, *Polymeric quaternary ammonium salt activity against***  
29 ***Fusarium oxysporum* sp. cubense race 4: Synthesis, structure-activity relationship**  
30 **and mode of action, Reactive and Functional Polymers 114 (2017) 13-22**, și în articolul:  
31 **Chenyun Dong, Wanling You, Ruqi Liuyang, Yufeng Lei, Anqiang Zhang, Yaling Lin,**  
32 ***Anti-Rhizoctonia solani activity by polymeric quaternary ammonium salt and its***  
33 ***mechanism of action, Reactive and Functional Polymers, 125, (2018), 1-10***, se descrie  
34 obținerea unor particule antimicrobiene pe bază de polisiloxani și săruri cuaternare de  
35 amoniu. Și această metodă este foarte laborioasă, implicând sinteza unor intermediari  
36 urmată de polimerizarea acestora și în același timp folosește produse scumpe cum ar fi  
37 dimetilsiloxanul.

38           În articolul: **Baojiao Gao, Changsheng Qi, Qing Liu, *Immobilization of quaternary***  
39 **ammonium salts on grafting partide polystyrene/SiO<sub>2</sub> and preliminary study of**  
40 **application performance, Applied Surface Science, 254, (2008), 4159-4165**, se descrie  
41 obținerea unor particule antimicrobiene hibride. Produsul are dezavantajul că se obține printr-  
42 o procedură deosebit de complexă. Mai întâi se face o silanizare a suprafeței silicei, cu 3-  
43 metacriloxipropil trimetoxisilan, pentru a introduce grupe vinilice polimerizabile. Apoi are loc  
44 grefarea polistirenului pe suprafața silicei, prin polimerizare radicalică. Apoi are loc cloro-  
45 metilarea polistirenului grefat, cu 1,4-bis(clorometiloxi)butan, (o fază ea însăși foarte com-  
46 plexă și dificil de controlat) și în final are loc cuaternizarea hibridului prin reacția cu trietil-  
47 amină sau tri n-butilamină.

# RO 134357 B1

În brevetul: **Swadeshmukul Santra, Joshua Bazata, Mikaeel 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. Tot în stadiul tehnicii, Xiaochao Zuo ș.a. în articolul **Effect of Intercalation Agents on Morphology of Exfoliated Kaolinite, Minerals 2017, 7, 249**, face cunoscut obținerea unor ompuși cu caolinit prin intercalarea în structură a acizilor grași sau a sărurilor cuaternare de amoniu. De asemenea, Raji M ș.a. în articolul **Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, Composites Part B (2018)**, dezvăluie efectul funcționalizării cu silan a structurii nanocompozitului polipropilenă/argilă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor particule cu o densitate adecvată folosirii lor pentru aplicații de mediu și de sănătate.

Particulele hibride pe bază de caolin și organosilani, conform invenției, sunt constituite din 75...86% caolin, 10...18% organosilan ales dintre viniltrimetoxisilan și viniltrietsilan, și 5...7% clorură de vinilbenzil trimetilamoniu, procentele fiind exprimate în greutate, cu o densitate de 2,42...2,47 g/cm<sup>3</sup>.

Procedeul de obținere a particulelor conform invenției, cuprinde trei etape în care:

- într-o primă etapă, o cantitate de caolin este dispersată într-un amestec de dimetilsulfoxid cu apă - raportul volumeric dimetilsulfoxid:apă fiind de 10...14:1, la un raport masă:volum între caolin și amestecul dimetilsulfoxid cu apă de 1:5...7, amestecul de reacție fiind menținut sub agitare magnetică constantă timp de 8...12 zile la o temperatură de 70...90°C, suspensia fiind apoi răcită, prin lăsare la temperatura camerei, iar produsul de reacție 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 caolin:etanol, în fiecare etapă, de 1:4...6, apoi cu izopropanol, în două etape, la un raport masă:volum, între caolin:izopropanol, în fiecare etapă de 1:4...6, produsul fiind apoi uscat într-o etuvă la o temperatură de 40...60°C, timp de 18...30 h;
- după care, produsul obținut în prima etapă, este reacționat cu organosilan, la un raport masă:volum între caolin:organosilan de 1:4...6, sub atmosferă de azot, amestecul de reacție fiind încălzit la 120...190°C, sub agitare magnetică, timp de 40...48 h și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție al acestei etape, 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 o temperatură de 100...120°C, timp de 18...30 h;
- produsul obținut în etapa anterioară este apoi tratat, la o temperatură de 65...80°C, timp de 0,5...1,5 h, în atmosferă de azot, sub agitare magnetică, cu o soluție de azoizobutirodinitril, preparată în amestec volumetric 40...60:60...40 de etanol cu dimetilformamida, având concentrația de 1...2% azoizobutirodinitril, raportul masă:volum între produs și soluția de inițiator fiind de 1:5...7, după care, este adăugată o soluție de 20...25% de clorură de vinilbenzil trimetilamoniu într-un amestec de solvenți de 40...60:60...40 etanol:dimetilformamida, raportul masic între soluția de clorură de vinilbenzil trimetilamoniu și produsul etapei anterioare fiind de 1,5...2,5:1, amestecul de reacție fiind lăsat la o temperatură de 65...80°C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 18...30 h, apoi răcit la temperatura camerei, iar produsul de reacție final este recuperat prin centrifugare la

# RO 134357 B1

1 5000...7000 rpm și purificat prin spălare în 2 etape cu amestec 40...60:60...40, volumetric,  
de etanol:dimetilformamida, fiecare etapă de spălare fiind făcută la un raport masă:volum  
3 între solid și lichid de 1:25...35, produsul final fiind uscat într-o etuvă la o temperatură de  
40...60°C, timp de 18...30 h.

5 Invenția prezintă următoarele avantaje:

7 - particulele prezintă o densitate adecvată, ceea ce permite folosirea lor în protecția  
mediului;

9 - particulele, fiind preponderent anorganice, au suprafața cu o balanță hidofil- hidrofob  
convenabilă pentru aplicații de mediu și de sănătate;

11 - particule sunt constituite preponderent dintr-o materie primă ieftină (caolinul), ceea  
ce asigură particulelor hibride antimicrobiene un preț de cost redus;

13 - deoarece, sarea cuaternară de amoniu este legată covalent pe suport, caracterul  
antimicrobian al particulelor este permanent și totodată sarea cuaternară de amoniu nu  
migreză în mediu;

15 - particulele nu necesită condiții speciale de păstrare putând fi folosite ca atare pentru  
aplicații de mediu și de sănătate;

17 - procedeul nu necesită o fază de mărunțire, care se știe, este mare consumatoare  
de energie;

19 - procedeul propus este simplificat față de alte procedee de legare covalentă a sării  
cuaternare de amoniu;

21 - procedeul permite dirijarea porozității și a proprietăților fizico-mecanice, prin  
alegerea corespunzătoare a silanului și a parametrilor de lucru.

23 Prezenta invenție 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  
25 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  
27 radicalică a unui monomer vinilic nesilanic, conținând grupări de săruri cuaternare de  
amoniu: clorură de vinilbenzil trimetilamoniu (VBTAC).

29 Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției:

## Exemplul 1

31 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  
33 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  
35 la temperatura de 70°C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare  
la temperatura camerei (circa 22°C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin  
37 centrifugare la 5000 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 5000 rpm, în fiolele cen-  
trifugii, mai întâi cu etanol, în două etape, la raport masă: volum între K și etanol, în fiecare  
39 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.  
41 Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 40°C, timp de 30 h. 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 4 ml  
43 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,  
45 timp de 40 h 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  
47 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 h. 1 g K-VTMS

# RO 134357 B1

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 h, 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 h, au fost adăugați 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 h, 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, ETOFLDMF, 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 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 85% K, 10%, VTMS și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,47 g/cm<sup>3</sup>.

## Exemplul 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 (circa 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 h. 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 h 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 h. 1 g 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 h, 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 h, 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 atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 18 h, 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 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 75% K, 18%, VTMS și 7% VBTAC și cu densitatea de 2,42 g/cm<sup>3</sup>.

# RO 134357 B1

## 1 Exemplul 3

Într-un pahar Erlenmeyer de 500 ml a fost introdusă o cantitate de 50 g K, peste care  
3 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  
5 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  
7 camerei (circa 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  
9 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  
11 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 h. S-a luat 1 g din K-D obținut și  
13 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 masă:volum între K și vinilsilan de 1:5, sub atmosferă  
15 de azot. Amestecul de reacție a fost încălzit la 150°C, sub agitare magnetică, timp de 48 h  
și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție (K-VTMS) a  
17 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  
19 toluen de 1:10, produsul fiind uscat într-o etuvă la temperatura de 105°C, timp de 24 h. 1 g  
K-VTMS obținut a fost introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 ml, unde a fost tratat, la  
21 temperatura de 70°C, timp de 1 h, în atmosferă de azot, cu 6 ml soluție de AIBN, preparată  
în amestec 50:50 (volumetric) ETOH:DMF, având concentrația de 1,5% AIBN, raportul  
23 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-  
25 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  
27 atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 24 h, apoi fiind răcit prin lăsare la  
temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTMS-VBTAC) a fost recuperat prin  
29 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  
31 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 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite  
33 din 80% K, 14%, VTMS și 6% VBTAC și cu densitatea de 2,45 g/cm<sup>3</sup>.

## Exemplul 4

Într-un pahar Erlenmeyer de 500 ml a fost introdusă o cantitate de 50 g K peste care  
35 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  
37 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  
39 la temperatura camerei (circa 22°C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin cen-  
trifugare la 5500 rpm. Produsul a fost purificat prin spălare la 6500 rpm, în fiolele centrifugii,  
41 mai întâi cu etanol, în două 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,  
43 masă:volum, între K și izopropanol, de 1:5,5, folosind în fiecare etapă câte 275 ml izopro-  
panol. Produsul a fost apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 45°C, timp de 28 h. S-a luat  
45 1 g din K-D obținut și s-a introdus într-un balon cu 3 gâturi, de 25 ml. Peste K-D, s-au intro-  
47 dus 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

# RO 134357 B1

agitare magnetică, timp de 44 h 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 h. 1 g 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 1 h și 15 min, 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 h, 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 h, 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 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 82% K, 13%, VTES și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,46 g/cm<sup>3</sup>.

## Exemplul 5

Într-un pahar Erlenmeyer de 500 ml a fost introdusă o cantitate de 50 g 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 (circa 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 h. 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 h 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 h. 1 g 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 min, în atmosferă 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 min, 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 atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 20 h, apoi fiind răcit prin lăsare la temperatura camerei. Produsul de reacție (K-VTES-VBTAC) a fost recuperat prin

# RO 134357 B1

1 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  
3 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 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite  
5 din din 82% K, 13%, VTES și 5% VBTAC și cu densitatea de 2,46 g/cm<sup>3</sup>.

## Exemplul 6

7 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  
9 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  
11 75°C. La terminarea timpului de tratare, suspensia a fost răcită, prin lăsare la temperatura  
camerei (circa 22°C). Produsul de reacție (K-D) a fost recuperat prin centrifugare la 6800  
13 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,  
15 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  
17 apoi uscat într-o etuvă la temperatura de 65°C, timp de 24 h. 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 organovinil-  
19 silan (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  
21 de 44 h 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  
23 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  
25 h. 1 g 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 h, în atmosferă de azot, cu 6 ml soluție de AIBN, preparată  
27 în amestec 50:50 (volumetric) ETOH: DMF, având concentrația de 1,5% AIBN, raportul  
masă:volum între K-VTES și soluția de inițiator fiind de 1:6 și după terminarea orei de reacție,  
29 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  
31 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 h, apoi fiind răcit prin lăsare la tempe-  
33 ratura 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,  
35 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 tem-  
37 peratura de 65°C, timp de 30 h. S-au obținut particule antimicrobiene constituite din 78% K,  
16%, VTES și 6% VBTAC și cu densitatea de 2,45 g/cm<sup>3</sup>.



1. Particule hibride pe bază de caolin și organosilani, **caracterizate prin aceea că**, sunt constituite din 75...86% caolin, 10...18% organosilan ales dintre viniltrimetoxisilan și viniltriethoxisilan, și 5...7% clorură de vinilbenzil trimetilamoniu, procentele fiind exprimate în greutate, cu o densitate de 2,42...2,47 g/cm<sup>3</sup>. 3 5
2. Procedeu de obținere a particulelor hibride, definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde trei etape în care: 7
- într-o primă etapă, o cantitate de caolin este dispersată într-un amestec de dimetilsulfoxid cu apă - raportul volumeric dimetilsulfoxid:apă fiind de 10...14:1, la un raport masă:volum între caolin și amestecul dimetilsulfoxid cu apă de 1:5...7, amestecul de reacție fiind menținut sub agitare magnetică constantă timp de 8...12 zile la o temperatură de 70...90°C, suspensia fiind apoi răcită, prin lăsare la temperatura camerei, iar produsul de reacție 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 caolin:etanol, în fiecare etapă, de 1:4...6, apoi cu izopropanol, în două etape, la un raport masă:volum, între caolin:izopropanol, în fiecare etapă de 1:4...6, produsul fiind apoi uscat într-o etuvă la o temperatură de 40...60°C, timp de 18...30 h; 9 11 13 15 17
  - după care, produsul obținut în prima etapă, este reacționat cu organosilan, la un raport masă:volum între caolin:organosilan de 1:4...6, sub atmosferă de azot, amestecul de reacție fiind încălzit la 120...190°C, sub agitare magnetică, timp de 40...48 h și apoi răcit, prin lăsare la temperatura camerei, după care produsul de reacție al acestei etape, 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 o temperatură de 100...120°C, timp de 18...30 h; 19 21 23 25
  - produsul obținut în etapa anterioară este apoi tratat, la o temperatură de 65...80°C, timp de 0,5...1,5 h, în atmosferă de azot, sub agitare magnetică, cu o soluție de azoizobutirodinitril, preparată în amestec volumetric 40...60:60...40 de etanol cu dimetilformamida, având concentrația de 1...2% azoizobutirodinitril, raportul masă:volum între produs și soluția de inițiator fiind de 1:5...7, după care, este adăugată o soluție de 20...25% de clorură de vinilbenzil trimetilamoniu într-un amestec de solvenți de 40...60:60...40 etanol:dimetilformamida, raportul masic între soluția de clorură de vinilbenzil trimetilamoniu și produsul etapei anterioare fiind de 1,5...2,5:1, amestecul de reacție fiind lăsat la o temperatură de 65...80°C, sub atmosferă de azot și agitare magnetică, timp de 18...30 h, apoi răcit la temperatura camerei, iar produsul de reacție final este recuperat prin centrifugare la 5000...7000 rpm și purificat prin spălare în 2 etape cu amestec 40...60:60...40, volumetric, de etanol:dimetilformamida, fiecare etapă de spălare fiind făcută la un raport masă:volum între solid și lichid de 1:25...35, produsul final fiind uscat într-o etuvă la o temperatură de 40...60°C, timp de 18...30 h. 27 29 31 33 35 37 39

