



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00288

(22) Data de depozit: 25/05/2022

(41) Data publicării cererii:
29/11/2023 BOPI nr. 11/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• LUNGULESCU EDUARD-MARIUS,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.285A,
AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• NICULA NICOLETA-OANA,
STR.POȘTALIONULUI, NR.30, BL.1, ET.3,
AP.24, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• SETNESCU RADU, STR.GĂRLeni NR.1,
BL.C 78, SC.1, AP.9, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI,
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION IOANA, STR.LILIACULUI NR.7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;
• MARINESCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI, NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **NANOCOMPOZITE PE BAZĂ
DE POLIETILENĂ/NANOPARTICULE
DE ARGINT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite pe bază de polietilenă (PE) și nanoparticule de Ag (NpAg) cu proprietăți controlabile având activitate antimicrobiană. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: expunere la iradiere a unor sisteme formate din pudră de polietilenă, sare-precursor de ioni de Ag și un cuplu de agenți de acoperire și stabilizare pe bază de polimer solubil în apă și un compus de forma $R(OH)_x$, în care R este alchil sau izoalchil, fenil substituit și x este 1 sau 2, precum și oxidarea matricei

de polietilenă sub influența radiațiilor γ sau a proceselor de amestecare în topitură, rezultând simultan nanocompozite de PE/NpAg, cât și soluții coloidale de NpAg care prezintă o dispersie uniformă și stabilitate în timp ridicată a nanoparticulelor de Ag, respectiv, activitate antibacteriană ridicată adecvată pentru utilizare în domeniul medical.

Revendicări: 2
Figuri: 8



NANOCOMPOZITE PE BAZA DE POLIETILENĂ/NANOPARTICULE DE ARGINT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la nanocompozite pe bază de polietilenă sub formă de pudră și nanoparticule de Ag cu proprietăți controlabile (dimensiune, dispersie dimensională îngustă și stabilitate ridicată) cu activitate antimicrobiană, precum și la procedeul de obținere a acestora.

Este cunoscut faptul că aproximativ 90% din infecțiile intra-spitalicești (de tip bacterian sau viral) sunt răspândite prin suprafețe contaminate, cum ar fi articolele medicale, echipamente de protecție, mese, paturi, uși, întrerupătoare, perne și saltele etc. [1,2]. Dispozitive medicale precum tuburi endotraheale, catetere vasculare și urinare, protezele de șold și genunchi sunt responsabile pentru producerea a peste jumătate din infecțiile nosocomiale din Statele Unite [3]. Marea majoritate a acestor dispozitive medicale este fabricată din materiale cu matrice polimerică.

Protecția împotriva acțiunii microorganismelor este o cerință de bază pentru multe aplicații curente ale materialelor plastice, inclusiv păstrarea calității alimentelor ambalate, pentru a garanta condiții aseptice în aplicațiile biomedicale, pentru a ajuta la reducerea creșterii microorganismelor pe suprafețele expuse și de lucru etc. Cu cât un agent patogen nosocomial persistă mai mult timp suprafața unui material, cu atât mai mult există ca sursă de transmisie și, astfel, pune în pericol pacienții susceptibili sau lucrătorii din sistemul medical.

Un aspect important în stabilirea proprietăților acestor nanomateriale îl reprezintă controlul dimensiunii particulelor, distribuția particulelor și forma acestora. În consecință, există un interes crescut în dezvoltarea de metode care să permită o sinteză controlată a nanoparticulelor.

Nanoparticulele metalice (Np) sunt caracterizate prin compoziție chimică, formă, dimensiune și monodispersie diferite. Pentru a modifica aceste caracteristici, sunt cunoscute trei tipuri de metode de sinteză: chimice, fizice și biologice [4]. Majoritatea acestor metode de sinteză prezintă dezavantajul că implică utilizarea de agenți de reducere toxici și/sau cu risc biologic ridicat pentru mediul înconjurător, iar pentru protejarea acestuia este necesară dezvoltarea de metode curate, prietenoase mediului de sinteză. Alt dezavantaj al sintezelor clasice este dat de dificultatea de a obține nanoparticule metalice cu proprietăți controlabile, reproductibile (dimensiune, dispersie îngustă și stabilitate ridicată), precum și obținerea unor cantități mici de nanoparticule, ceea ce conduce la costuri ridicate ale procesului de sinteză [5].

Nanocompozitele polimerice sunt definite ca materiale hibride organice-anorganice în care amestecarea fazei de umplură este realizată la nivel nanometric, astfel încât cel puțin o dimensiune a fazei de umplură să fie mai mică de 100 nm [6].

Nanocompozitele polimerice cu nanoparticule metalice (NpM) pot fi obținute prin diferite metode de sinteză chimice sau procesare mecanică. Cea mai comună problemă întâlnită la obținerea de nanocompozite polimerice este asigurarea unei dispersii uniforme și omogene a NpM în polimer, deoarece nanoparticulele au tendința de a se aglomera și a forma clustere [7,8]. În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode de sinteză a nanocompozitelor polimerice cu NpM bazate pe amestecare directă a polimerului cu nanoparticule metalice, polimerizare in-situ, sol-gel și metoda intercalării [9].

În brevetul US20190327976A1 este prezentată o metodă de fabricare a unui nanocompozit poli(metacrilat de metil) antimicrobian (PMMA)/argint rezultat prin polimerizarea unui monomer de metacrilat de metil (MMA) cu BPO (peroxid de benzoil) în prezența unei sări de Argint dizolvată în DMF (dimetilformamidă). Nanoparticulele de argint au prezentat o dimensiune medie a particulelor de 35-60 nm înglobate în matricea de PMMA [10]. Dezavantajul acestei invenții constă în utilizarea unor agenți chimici de reducere a nanoparticulelor de argint cu potențial toxic ridicat.

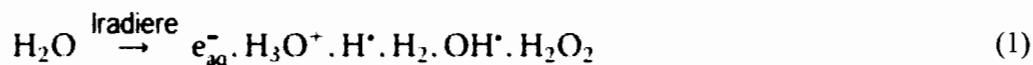
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	<i>e 2022 00288</i>
	25-05-2022
Data depozit

În brevetul US20220133960A1 este prezentată o metodă de obținere a unor filme de polietilenă cu particule de Ag și TiO₂ distribuite la interiorul sau la suprafața matricei polimerice. Particulele de Ag, cu dimensiuni de până la 1000 nm, și TiO₂, cu dimensiuni mai mici de 50 nm, au fost introduse în matricea de PE prin amestecare în topitură [11]. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că distribuția omogenă a nanoparticulelor de argint și TiO₂ în matricea de PE este dificil de realizat prin amestecarea în topitură, fiind necesară folosirea unor agenți de dispersie și repetări succesive de amestecare în topitură, conducând și la creșterea costurilor de obținere, concomitent cu degradarea termică a matricei polimerice.

Un alt studiu prezintă o metodă de obținere a unui material nanocompozit pe bază de polietilenă/argint prin acoperirea cu nanoparticule de argint a unor filme de LDPE tratate cu plasmă corona. Soluțiile de nanoparticule de argint stabile și uniforme, au fost sintetizate prin reducerea chimică a nitratului de argint cu fructoză, au fost utilizate ca agent antimicrobian [12]. Dezavantajul procedurii constă în dificultatea de a realiza o distribuție omogenă a nanoparticulelor de argint în matricea polimerică și dificultate de aplicare la nivel industrial cu costuri mici de operare.

Sunt cunoscute, de asemenea, căi de sinteză în care se utilizează energia unor radiații electromagnetice din diferite domenii spectrale, cum ar fi radiația laser sau microundele, însă aceste căi fizice de sinteză prezintă dezavantaje cum sunt consumul mare de materii prime, pierderile mari, precum și temperaturile ridicate care le fac neatractive pentru multe aplicații [13].

Principiul metodei de sinteză propus se bazează pe radioliza soluțiilor apoase în prezența unei sări precursor de ioni de argint, în care este introdusă o cantitate de polietilenă sub formă de pudră. Interacția energiei radiației ionizante cu soluția apoasă a ionilor de Ag induce ionizarea și excitarea solventului și conduce la formarea de specii radiolitice, în special electronul hidratat și atomi de H[•].



Aceste specii sunt agenți de reducere puternici cu potențialele redox $E_0(\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2,87 \text{ V}_{\text{NHE}}$ și $E_0(\text{H}^+/\text{H}^\bullet) = -2,3 \text{ V}_{\text{NHE}}$ [14] și pot reduce ionii de Ag din soluție la particule de Ag zero-valente.

Radicalii hidroxil (OH[•]), induși la radioliza apei, cu un potențial redox $E_0(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = +2,8 \text{ V}_{\text{NHE}}$ [14] pot oxida ionii sau atomii la stări de oxidare ridicate. Pentru a evita acest lucru este necesară introducerea în soluțiile de precursori a unor captori de radicali OH[•], precum alcooli primari sau secundari.

Scopul invenției este de a înlătura dezavantajele mai sus menționate, anume de a se obține nanocompozite pe bază de polietilenă, cu nanoparticule de argint cu dimensiuni mici, distribuție dimensională îngustă și stabilitate ridicată în timp și cu activitate antimicrobiană semnificativă. Un alt obiectiv al prezentei invenții este de a înlătura dezavantajele mai sus menționate ale metodelor fizice și chimice, printr-un procedeu care să asigure un consum rezonabil de materii prime, pierderi scăzute, randament și selectivitate înaltă (nivel redus al deșeurilor și materiilor prime netransformate), în condițiile utilizării unor reactivi netoxici sau dăunători pentru mediu.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține nanocompozite de polietilenă cu nanoparticule de argint cu dimensiuni mici, cu distribuție dimensională îngustă, stabilitate ridicată și activitate biocidă înaltă, în condițiile unui consum eficient al materiilor prime, și a randamentului și selectivității înalte în transformarea precursorului ionic, folosind energia radiațiilor ionizante (γ) pentru transformarea precursorului ionic aflat în soluție apoasă și distribuirea omogenă a acestuia în întreaga masă a polimerului.

Nanocompozitele de polietilenă/nanoparticule de argint sunt obținute conform invenției prin iradierea cu radiații γ a unei soluții apoase ce conține o cantitate de matrice polimerică pe bază de polietilenă sub formă de pudră (LDPE, HDPE, LLDPE, EVA, EPR, EPDM), un precursor (sare solubilă de argint), care conține un cuplu de agenți de acoperire și stabilizare a nanoparticulelor constituit dintr-un polimer solubil (cum ar fi PVA, PVP), un compus de forma $R-OH_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1, 2$) solubil sau parțial solubil în apă, cel din urmă jucând rolul de captor de radicali liberi prevenind oxidarea nanoparticulelor formate la ioni Ag^+ , precum și oxidarea matricei de polietilenă sub influența radiațiilor gama sau a procesărilor termice ulterioare (amestecare în topitură).

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- metoda propusă de obținere a nanocompozitelor de PE/nanoparticule de Ag este simplă și rapidă și poate fi realizată la presiunea și temperatura ambiantă, într-o singură etapă;
- sinteza nanocompozitelor are loc în soluție apoasă, ceea ce permite controlul precis al parametrilor în orice punct al reactorului (concentrație, temperatură, doză), asigurând reproductibilitatea procesului;
- sinteza nu necesită utilizarea de agenți chimici de reducere toxici sau cu risc biologic ridicat, principalul agent reducător în absența oxigenului fiind electronul hidratat care prezintă un potențial de reducere foarte mare;
- nanocompozitele obținute prezintă o dispersie uniformă și stabilitate în timp ridicată a nanoparticulelor de argint;
- procedeul de sinteză propus permite obținerea la un preț scăzut a unor cantități mari de nanocompozite PE/nanoparticule de Ag cu dimensiune și structură controlabilă, putând fi aplicat la scară industrială;
- nanocompozitele obținute sunt pretabile unor procese de amestecare în topitură pentru obținerea de granule de PE/NpAg ce pot fi folosite pentru obținerea a diferite repere cu aplicații biomedicale sau ca ambalaje alimentare antimicrobiene;
- dimensiunea medie a nanoparticulelor și distribuția dimensională depind în mod critic de un număr redus de parametri care pot fi controlați cu ușurință, anume doza de iradiere și concentrațiile agentului de stabilizare și a ionilor de Ag și raportul acestor concentrații;
- în procesul de sinteză se obțin simultan atât nanocompozite de pudră de PE/nanoparticule de Ag, cât și soluții coloidale de nanoparticule de argint, rezultate prin filtrarea lichidului de reacție, ceea ce se reflectă în reducerea costurilor de sinteză și în obținerea de produse cu valoare adăugată ridicată.

Se dau mai jos 3 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1-8, care reprezintă:

Fig. 1 - Schema tehnologică a procesului de obținere a nanocompozitelor de Ag

Fig. 2 - Pudre de nanocompozit de PE/Ag obținute prin sinteză radiochimică

Fig. 3a - Spectrele UV-Vis ale nanocompozitelor de PE/AgNp în prezența de PVP diferite concentrații de Ag^+

Fig. 3b - Spectrele UV-Vis ale soluțiilor coloidale de AgNp, în prezența de PVP diferite concentrații de Ag^+ , după filtrare

Fig. 4a - Spectrele UV-Vis ale nanocompozitelor de PE/AgNp în prezența de PVA diferite concentrații de Ag^+

Fig. 4b - Spectrele UV-Vis ale soluțiilor coloidale de AgNp, în prezența de PVA diferite concentrații de Ag^+ , după filtrare

Fig. 5 - Spectru XRF înregistrat pe nanocompozite de PE/NpAg (Ag^+ : 10 mM) în prezența de PVA

Fig. 6 - Imagine SEM a nanocompozitelor de PE/NpAg (Ag^+ : 10 mM) în prezența de PVA, după presare la 160 °C

Fig. 7 – Activitatea antimicrobiană a nanocompozitelor de PE/NpAg: variația densității optice a unui mediu inoculat cu bacterii, în prezența de nanocompozit;

Fig. 8 - Reducerea numărului de colonii (CFU)/mL de *S. aureus* în prezența de PE/NpAg;

Exemplul 1

În scopul sintezei radiochimice conform invenției, se folosește următoarea succesiune de operații (Fig. 1):

- prepararea soluției apoase a precursorului (Component A), care implică dozarea precursorului; dizolvarea se execută cu agitator magnetic la temperatura ambiantă;

- prepararea soluției apoase a cuplului de agenți de acoperire și stabilizare (polimer solubil + compus $\text{R}(\text{OH})_x$ (Component B), care implică dozarea componentelor în corelație cu cantitatea de precursor; dizolvarea polimerului solubil se efectuează la 70 °C cu agitator magnetic; dizolvarea compusului $\text{R}(\text{OH})_x$ se face la temperatura ambiantă, după răcirea soluției de polimer, cu agitator magnetic; pentru substanțele $\text{R}(\text{OH})_x$ care au solubilitate mică în apă, se prepară inițial o soluție alcoolică (în etanol) din care se preia o cantitate corespunzătoare realizării amestecului cu polimerul;

- cântărirea a unei cantități de pudră de polietilenă (Component C) de cca. 30 g la 50 ml de soluție formată din A și B.

- prepararea amestecului de reacție (amestecarea soluțiilor A, B și C) care implică dozarea celor trei componente în raportul prestabilit și dezaerarea sistemului (eliminarea oxigenului prin barbotare de N_2 sau Ar timp de 30 minute); amestecarea se realizează la temperatura camerei cu agitator magnetic, timp de 30 min;

- expunerea la iradiere (Doza debit: 0.5-1.1 kGy/h) a amestecului de reacție într-un recipient de sticlă închis ermetic, învelit în folie de aluminiu; implică stabilirea și controlul dozei de iradiere (calibrarea dozei de expunere se poate face periodic cu un dozimetru de tip Fricke, RTL, ECB, alanină ș.a.m.d);

- filtrare pentru reținerea pudrei de polietilenă, spălarea cu apă deionizată, la temperatura camerei pentru eliminarea excesului de agent de stabilizare (PVA sau PVP, după caz) și uscarea la temperatura camerei (Fig. 2);

- caracterizarea structurală - compozițională și dimensională, respectiv a activității biocide a produsului obținut. Se realizează prin măsurători specifice, cunoscute, cum sunt UV-vis, SEM, XRF, precum și prin teste de activitate antimicrobiană.

Exemplul 2

Folosind procedura descrisă la exemplu 1, se prepară:

- 25 ml soluția (A) cu concentrația de $20 \cdot 10^{-3}$ mol/l AgNO_3 în apă deionizată;
- 25 ml soluție (B) cu concentrația de 4 % polivinilpirolidona (PVP) și 0,5 % 2,6-diterțbutil-4-metil-fenol (BHT); inițial, BHT a fost dizolvat în 5 mL de etanol;
- 10 g de pudră de polietilenă (C)

- s-a obținut amestecul de reacție prin amestecarea celor trei componente la temperatura camerei; dezaerarea s-a făcut cu Ar timp de 30 minute la un debit de 50 ml/minut;
- expunerea la iradiere s-a făcut la o doză totală de 50 kGy.

După iradiere, s-a obținut pudră de PE/NpAg într-un sistem lichid culoare galben-brună, datorată formării de nanoparticule de argint. Pudra de polietilenă a fost filtrată pe hârtie de filtru și spălată de 2 ori cu apă deionizată, aflată la temperatura camerei. Lichidul filtrat, cu conținut de nanoparticule de argint poate fi stocat și folosit ca soluție coloidală de nanoparticule pentru diverse aplicații. Proprietățile acestor materiale sunt ilustrate în Fig. 3a și 3b, cu ajutorul spectrului UV-vis din care rezultă că maximul SPR (surface plasmon resonance) este situat la 415 nm pentru materialul nanocompozit, respectiv 412 nm pentru soluția filtrată de nanoparticule de argint.

Exemplul 3

Folosind procedura descrisă la exemplul 1, se prepară:

- 25 ml soluția (A) cu concentrația de $20 \cdot 10^{-3}$ mol/l AgNO_3 în apă deionizată;
- 25 ml soluție (B) cu concentrația de 6 % alcool polivinilic (PVA) și 0,5 % 2,6-diterțbutil-4-metil-fenol (BHT); inițial, BHT a fost dizolvat în 5 mL de etanol;
- 10 g de pudră de polietilenă (C)
- s-a obținut amestecul de reacție prin amestecarea celor trei componente la temperatura camerei; dezaerarea s-a făcut cu Ar timp de 30 minute la un debit de 50 ml/minut;
- expunerea la iradiere s-a făcut la o doză totală de 50 kGy.

După iradiere, s-a obținut pudră de PE/NpAg într-un sistem lichid culoare galben-verzuie, datorată formării de nanoparticule de argint. Pudra de polietilenă a fost filtrată pe hârtie de filtru și spălată de 2 ori cu apă deionizată, aflată la temperatura camerei. Lichidul filtrat, cu conținut de nanoparticule de argint poate fi stocat și folosit ca soluție coloidală de nanoparticule pentru diverse aplicații. Proprietățile acestor materiale sunt ilustrate în Fig. 4a și 4b, cu ajutorul spectrului UV-vis din care rezultă că maximul SPR (surface plasmon resonance) este situat la 408 nm, pentru materialul nanocompozit, respectiv 442 nm pentru soluția filtrată de nanoparticule de argint. Aceste diferențe sugerează că dimensiunile NpAg din polimer sunt mai mici, dispersia dimensională a acestora este mică, spre deosebire de spectrul UV-Vis al soluției care prezintă mai multe umere- maxime în spectrul de absorbție (cauzate de populații de nanoparticule cu diferite dimensiuni). Spectrul XRF (Fig. 5) înregistrat pe nanocompozitul de PE/NpAg, confirmă datele de spectroscopie în UV-Vis și formarea de nanoparticule de argint în structura polietilenei. Concentrația de nanoparticule de argint determinată din spectrul XRF a fost de cca. 180 ppm.

Ulterior, pudra de polietilenă/NpAg a fost presată la cald (190°C) pentru obținerea unui film nanocompozit. Spectroscopia SEM (Fig. 6), realizată pe acest film a demonstrat formarea de nanoparticule de Ag de formă sferică, cu dimensiuni mai mici de 80 nm și stabilitate ridicată la procesarea termică a materialului polimeric.

Nanocompozitele de PE/NpAg prezintă activitate antibacteriană ridicată, împotriva *Staphylococcus aureus* și *Pseudomonas aeruginosa*, așa cu rezultă din figura 7, unde densitatea optică înregistrată la 600 nm este direct proporțională cu concentrația de bacterii. Reducerea cantitativă a numărului de colonii de bacterii/ml este ilustrată elocvent în figura 8, observându-se o reducere cu cel puțin ordine de mărime, echivalent cu o reducere de cel puțin 99,999% a numărului de bacterii. Conform standardelor în vigoare [15], pentru a putea fi utilizate în domeniul medical ca și materiale cu efect antibacterian, acestea trebuie să prezinte o reducere a numărului de colonii (CFU) de minim 4 ordine de mărime. Activitatea antibacteriană este dependentă de concentrația de sare precursor de ioni de Ag^+ precum și de tipul de agent de stabilizare utilizat.

BIBLIOGRAFIE

1. Kampf, G. Potential role of inanimate surfaces for the spread of coronaviruses and their inactivation with disinfectant agents. *Infection Prevention in Practice* **2020**, *2*, 100044, doi:https://doi.org/10.1016/j.infpip.2020.100044.
2. van Doremalen, N.; Bushmaker, T.; Morris, D.H.; Holbrook, M.G.; Gamble, A.; Williamson, B.N.; Tamin, A.; Harcourt, J.L.; Thornburg, N.J.; Gerber, S.I.; et al. Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. *New Engl J Med* **2020**, *382*, 1564-1567, doi:10.1056/NEJMc2004973.
3. Richards, M.J.; Edwards, J.R.; Culver, D.H.; Gaynes, R.P. Nosocomial infections in combined medical-surgical intensive care units in the United States. *Infect Control Hosp Epidemiol* **2000**, *21*, 510-515, doi:10.1086/501795.
4. Jamkhande, P.G.; Ghule, N.W.; Bamer, A.H.; Kalaskar, M.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2019**, *53*, 101174, doi:https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174.
5. Güzel, R.; Erdal, G. Synthesis of Silver Nanoparticles. InTech: 2018.
6. Mittal, V. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Properties. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: pp. 1-19.
7. Fawaz, J.; Mittal, V. Synthesis of Polymer Nanocomposites: Review of Various Techniques. In *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*; 2014; pp. 1-30.
8. Tanahashi, M. Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers. *Materials* **2010**, *3*, 1593-1619, doi:10.3390/ma3031593.
9. Karak, N. *Nanomaterials and polymer nanocomposites: Raw materials to applications*; Elsevier: 2018.
10. Siddiqui, M.N.; Achilias, D.S.; Redhwi, H.H. US 2019/0327976 A1 - METHOD FOR INHIBITING GROWTH OF BACTERIA WITH A POLYMER/SILVER NANOCOMPOSITE. 2019.
11. Salama, K.F.; Al Thumari, A.A. US20220133960A1 - SILVER AND TITANIA-LOADED POLYETHYLENE MEDICAL DEVICE FILM. **2022**.
12. Dehnavi, A.S.; Aroujalian, A.; Raisi, A.; Fazel, S. Preparation and characterization of polyethylene/silver nanocomposite films with antibacterial activity. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 1180-1190, doi:10.1002/app.37594.
13. Sim, W.; Barnard, R.; Blaskovich, M.A.T.; Ziora, Z. Antimicrobial Silver in Medicinal and Consumer Applications: A Patent Review of the Past Decade (2007–2017). *Antibiotics* **2018**, *7*, 93, doi:10.3390/antibiotics7040093.
14. Rojas, J.V.; Castano, C.H. Production of palladium nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes by gamma irradiation. *Radiat Phys Chem* **2012**, *81*, 16-21, doi:https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.08.010.
15. EN13727. European Committee for Standardization. EN 13727:2015 + A2:2016. Chemical disinfectants. Quantitative suspension test for the Evaluation of Bactericidal Activity for Instruments Used in the Medical Area. Test Method and Requirements (Phase 2/Step 1). **2016**.

REVENDICĂRI

1. Nanocompozite pe bază de PE/Nanoparticule de Ag, cu dispersie dimensională îngustă a nanoparticulelor de Ag, caracterizate prin aceea că, sunt obținute prin expunerea la iradiere a unor sisteme formate din pudră de polietilenă (LDPE, HDPE, LLDPE, EVA, EPR), sare-precursor de ioni de Ag și un cuplu de agenți de acoperire și stabilizare pe bază de polimer solubil în apă (PVA, PVP) și un compus de forma $R(OH)_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1, 2$) solubil sau parțial solubil în apă, cel din urmă jucând rolul de captor de radicali liberi prevenind oxidarea nanoparticulelor formate la ioni Ag^+ , precum și oxidarea matricei de polietilenă sub influența radiațiilor gama sau a procesărilor termice ulterioare (amestecare în topitură), cu maxime de absorbție cuprinse între 390-482 nm, cu dimensiuni medii cuprinse între 2-90 nm, cu stabilitate ridicată în timp și la temperaturi mai mari sau egale cu temperatura de topire a matricei polimerice, cu dispersie îngustă și cu activitate antibacteriană ridicată (*Staphylococcus aureus* și *Pseudomonas aeruginosa*).

2. Procedeu de obținere prin sinteză radiochimică a nanocompozitelor de PE/nanoparticulelor de Ag, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, se utilizează sisteme formate din pudră de polietilenă (LDPE, HDPE, LLDPE, EVA, EPR), din sare-precursor de ioni de Ag și un cuplu de agenți de acoperire și stabilizare pe bază de polimer solubil în apă (PVA, PVP) și un compus de forma $R(OH)_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1, 2$) solubil sau parțial solubil în apă, cel din urmă jucând rolul de captor de radicali liberi prevenind oxidarea nanoparticulelor formate la ioni Ag^+ , precum și oxidarea matricei de polietilenă sub influența radiațiilor gama sau a procesărilor termice ulterioare (amestecare în topitură) și constă în introducerea unei cantități de pudră de polietilenă (30-80 g/100 ml) într-o soluție apoasă de ioni de Ag (sare-precursor $AgNO_3$, concentrații cuprinse între $0,5 \times 10^{-3}$ și 25×10^{-3} mol/L) prin agitare magnetică la temperatura ambiantă, și amestecarea acesteia cu o soluție apoasă formată dintr-un polimer solubil în apă (PVP 2%, respectiv PVA 3%) obținută prin amestecare la 70°C cu agitator magnetic și un compus de forma $R(OH)_x$ (unde R = alchil sau iso-alchil, fenil substituit, iar $x = 1, 2$) solubil sau parțial solubil în apă, în diferite concentrații, omogenizarea soluției rezultate cu agitator magnetic la 50°C, timp de 30 min., dezaerarea soluției cu N_2 sau Ar pentru eliminarea O_2 , timp de 30 de minute, urmată de iradierea la doze debit cuprinse între 0,5-1,1 kGy/h, la doze integrale cuprinse între 0-100 kGy.

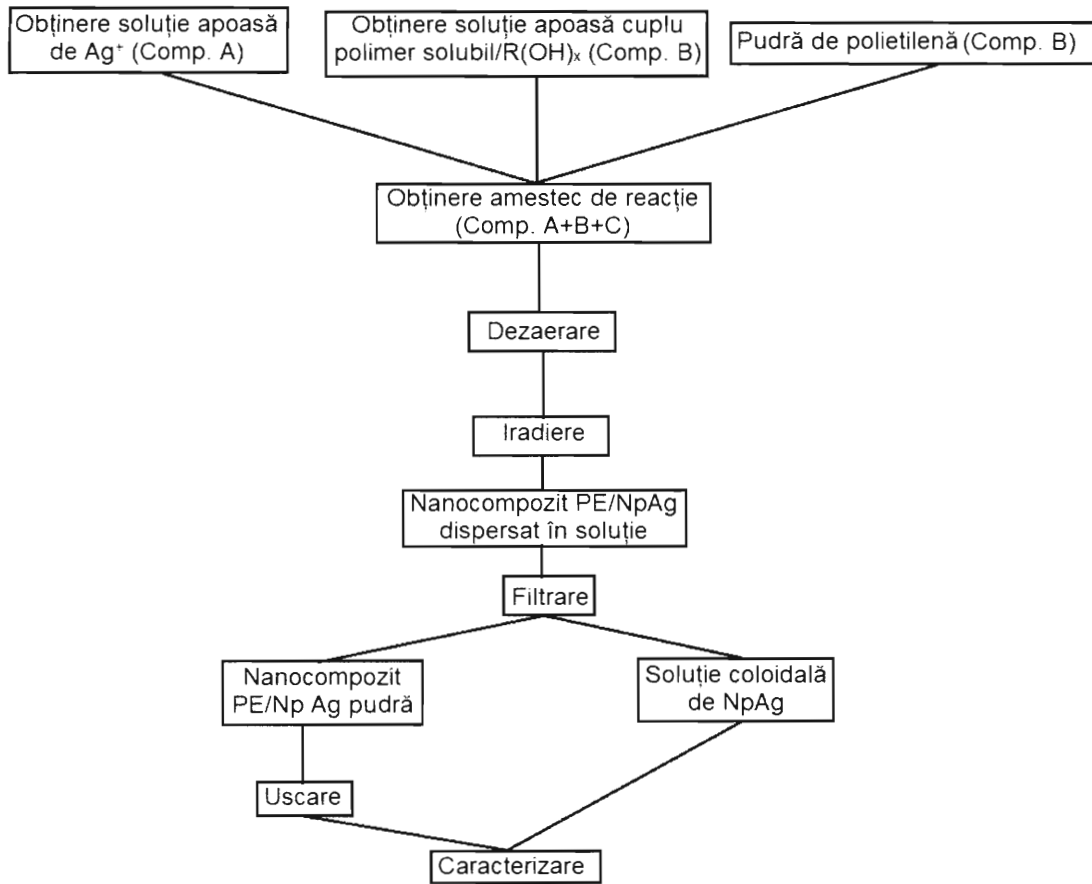


Figura 1

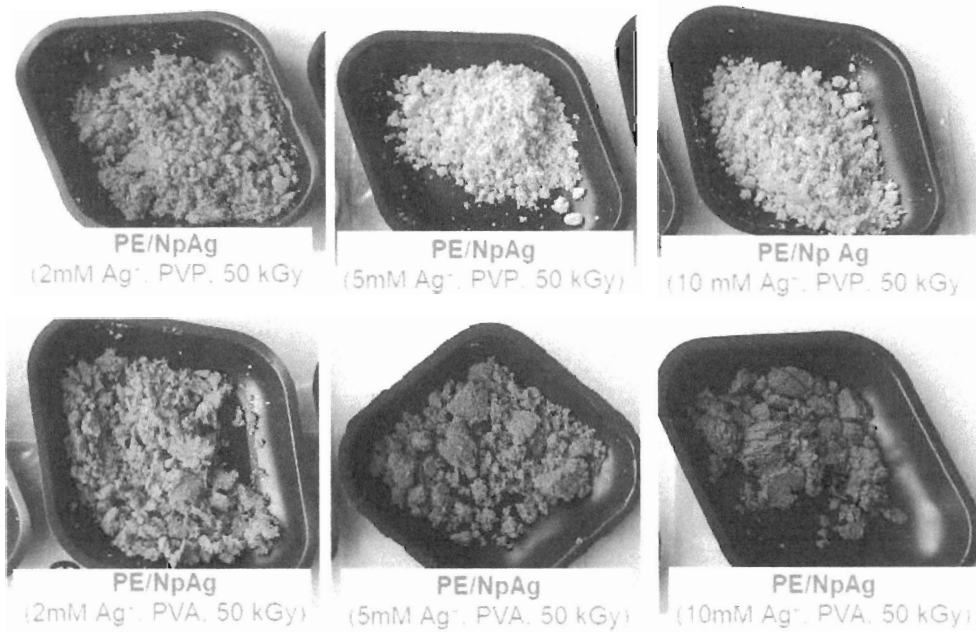


Figura 2

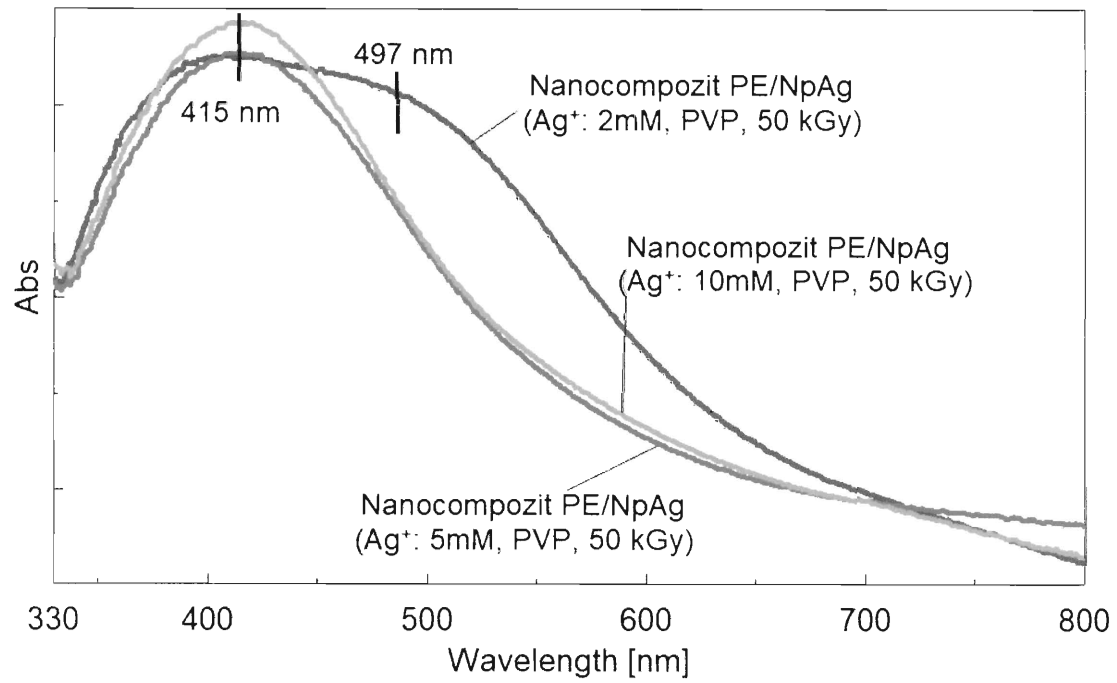


Figura 3a

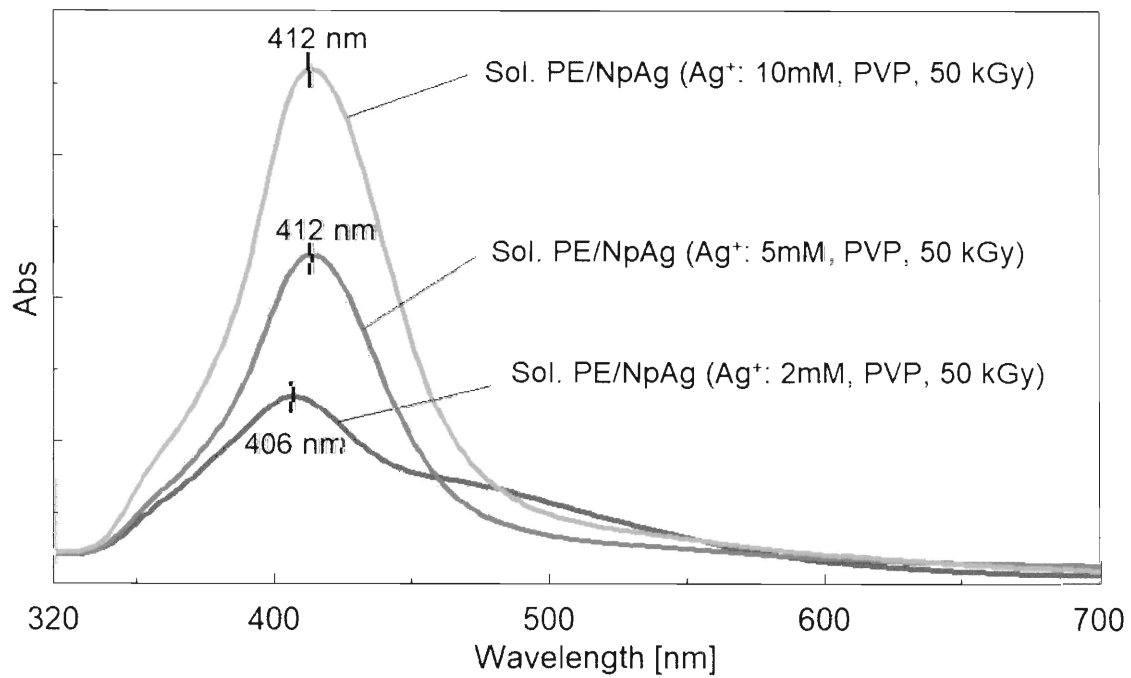


Figura 3b

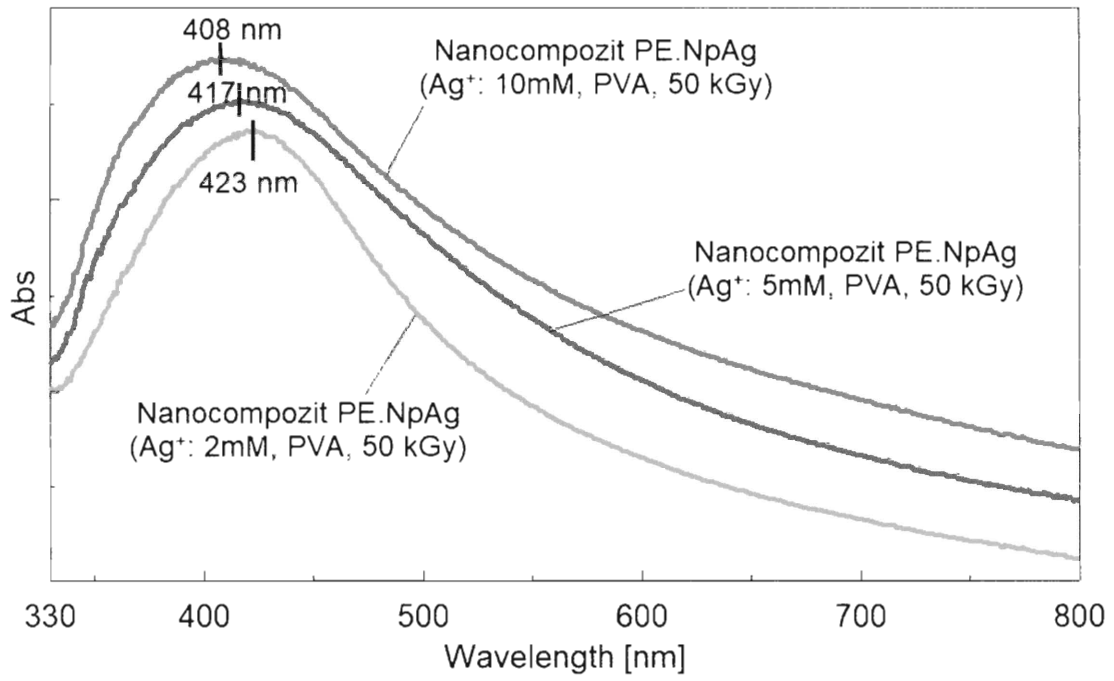


Figura 4a

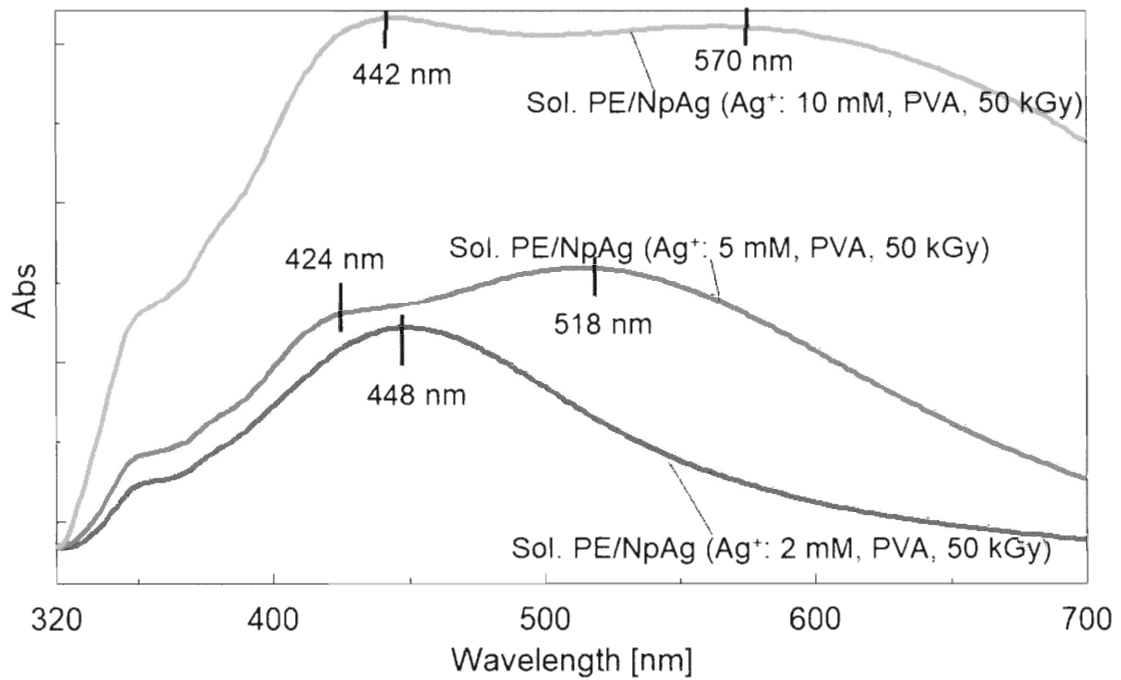


Figura 4b

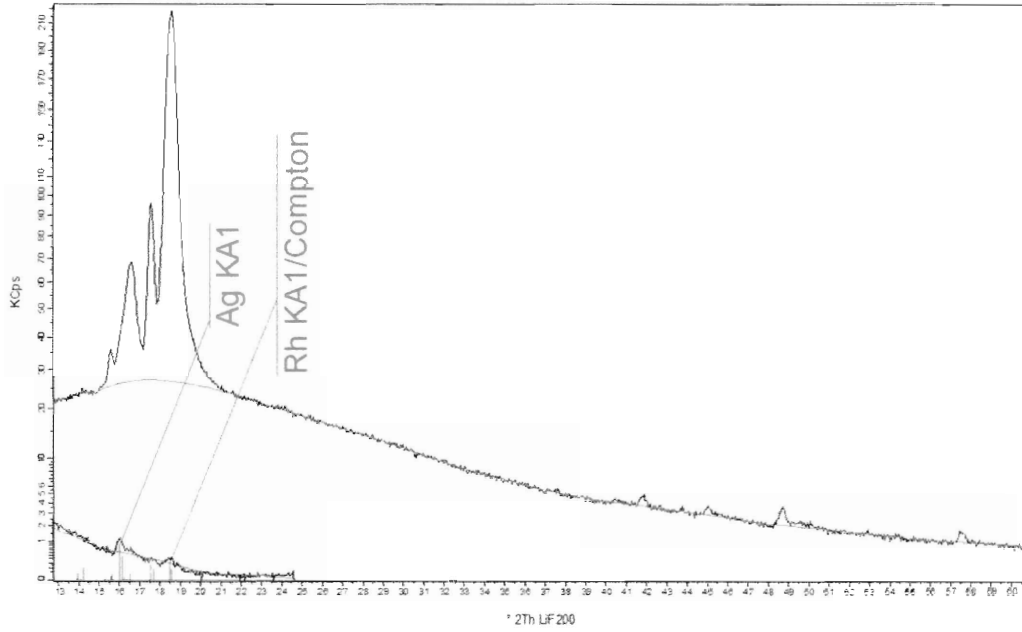


Figura 5

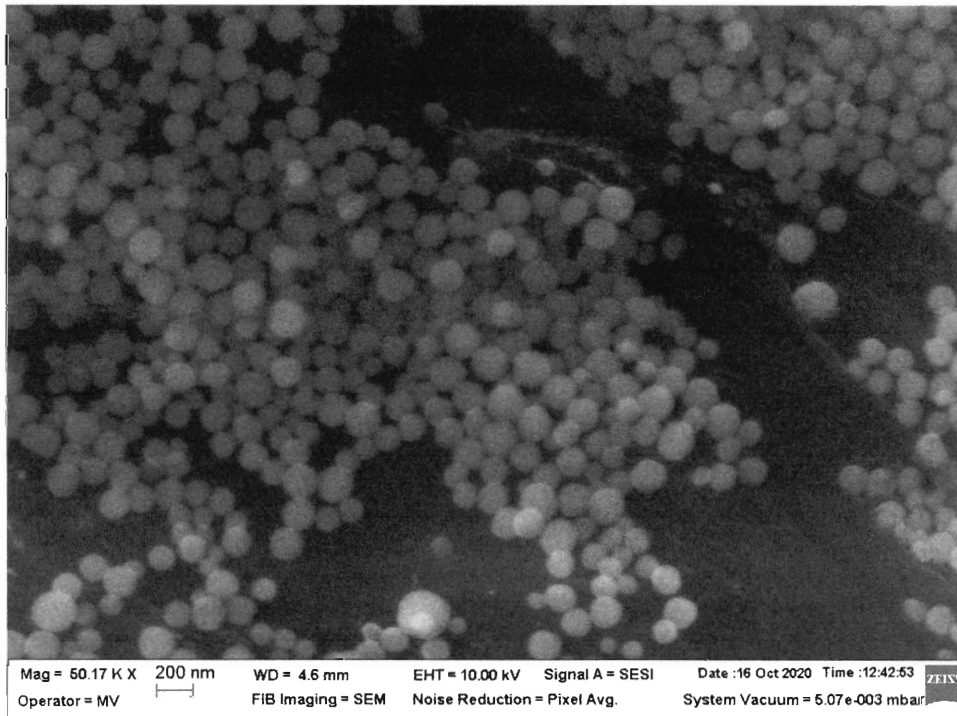


Figura 6

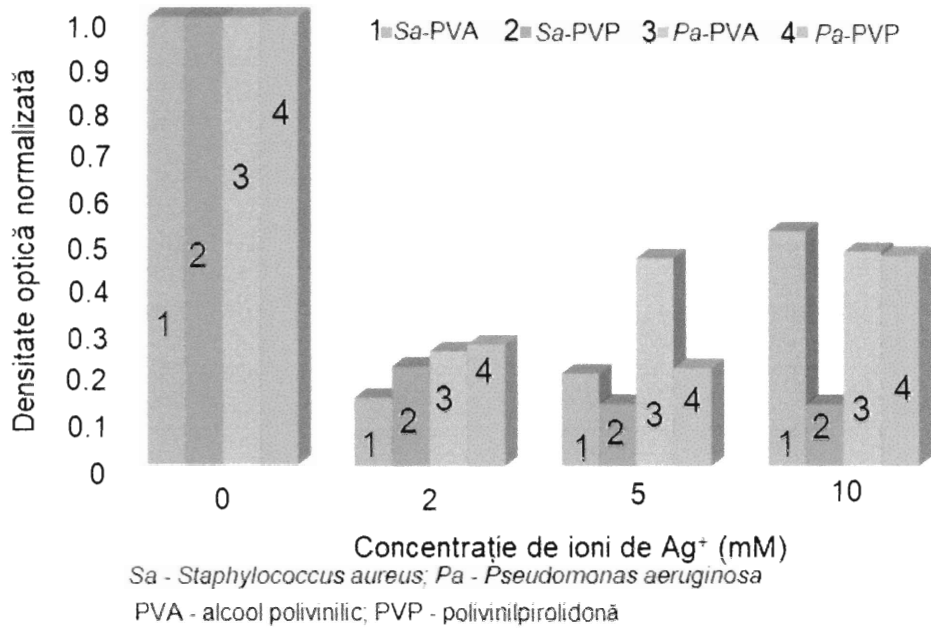
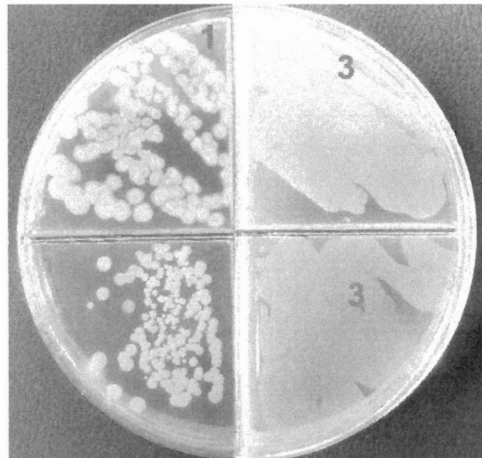


Figura 7



1 - PE/NpAg (5mM, PVP, 50 kGy).
Concentrația finală de *S. aureus*, după tratare: $0,95 \times 10^3$ CFU/mL
2 - PE/NpAg (10mM, PVP, 50 kGy).
Concentrația finală de *S. aureus*, după tratare: $1,2 \times 10^3$ CFU/mL
3 - Mediu de cultură inoculat cu *S. aureus*, fără PE/NpAg.
Concentrația inițială de *S. aureus*: $1,5 \times 10^8$ CFU/mL

Figura 8