



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00622**

(22) Data de depozit: **11/10/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

(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.GÂRLENI NR.1,  
BL.C 78, SC.1, AP.9, SECTOR 6,  
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;**  
• **FIERASCU RADU CLAUDIU,  
STR.DUNĂRII, BL.D4, AP.18, ROȘIORI DE  
VEDE, TR, RO;**  
• **STAN MIRUNA SILVIA, BD.LACUL TEI,  
NR.113, BL.6B, SC.2, ET.7, AP.64,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite pe bază de spumă poliuretanică/nanoparticule de argint (NpAg) cu aplicații biomedicale. Procedul, conform invenției, constă în etapele: prepararea soluției apoase a precursorului de ioni de argint, amestecarea soluției de polioliol cu soluția de ioni de argint, adăugarea a 0,5% antioxidant natural sau sintetic, dezaerarea sistemului prin barbotare de argon timp de 30 min, sub agitare magnetică, expunerea la iradiere a amestecului de reacție la o doză de 50 kGy, ames-

tecarea cu excipienți de gonflare, cataliză și surfactanți uzuali, depunerea lichidului de reacție în forme, rezultând spume nanocompozite de poliuretan, cu structură de pori deschiși, cu NpAg de formă sferică, cu dimensiuni medii de sub 50 nm, având activitate antifungică și antibacteriană ridicate.

Revendicări: 3  
Figuri: 5



43

## NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE SPUMĂ POLIURETANICĂ/NANOPARTICULE DE ARGINT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la nanocompozite pe bază de spumă poliuretanică și nanoparticule de argint (NpAg), sintetizate *in-situ* 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]. De asemenea, prevenirea și controlul infecțiilor asociate tratamentelor medicale (Health-care associated infections) este o problemă prioritară pentru sistemele de sănătate globale, rata de apariție a acestora fiind de 5-10% din pacienții internați și pot cauza diverse infecții respiratorii, gastrointestinale, tract urinar, sânge, infecții ORL [3], greu de tratat, majoritatea fiind cauzate de microorganisme rezistente la antibiotic [4]. Saltelele pentru paturile de spital, care sunt predispuse la contaminare, sunt un potențial rezervor de agenți patogeni. Suprafețele saltelelor pot fi contaminate de microorganisme care colonizează pielea pacientului, de fluide corporale, cum ar fi urina și exsudatele rănilor, sau de fecale. Saltelele cu încărcătură microbiană mare pot contribui la transmiterea orizontală a microorganismelor între pacienți și alte suprafețe [4]. Materialul de bază pentru obținerea acestor saltele este spuma poliuretanică, a cărei structură pe bază de carbon poate constitui o sursă de hrană pentru diferite tipuri de microorganisme (bacterii, fungi).

Un aspect important în stabilirea proprietăților nanocompozitelor pe bază de spumă poliuretanică și nanoparticule metalice, îl reprezintă controlul dimensiunii particulelor, distribuția și forma acestora, precum și modalitatea de introducere a acestora în spumă poliuretanică.

În general, nanoparticulele metalice (Np) pot fi obținute prin diferite metode de sinteză: chimică, fizică și biologice [5]. Majoritatea acestor metode de sinteză prezintă dezavantajul că implică utilizarea de agenți de reducere toxici și/sau cu risc biologic ridicat pentru sănătatea umană și mediul înconjurător. Dezvoltarea de metode de sinteză cu impact scăzut asupra mediului înconjurător sunt preocupări recente ale cercetărilor din acest domeniu. 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 sinteza cantitativă a acestora, ceea ce conduce la costuri ridicate ale procesului de sinteză [6].

Nanocompozitele pe bază de spumă poliuretanică sunt definite ca materiale hibride organice-anorganice în care amestecarea fazei de umplutură este realizată la nivel nanometric, astfel încât cel puțin o dimensiune a fazei de umplutură să fie mai mică de 100 nm [7].

Poliuretanii sunt o clasa de materiale polimerice obținute în principal prin reacția de poliadiție dintre un diizocianat (i.e. MDI sau TDI) și un amestec poliolic (polieter sau poliester polioli) în prezența unor agenți de cataliză (i.e. amine terțiare), chain extenders și agenți de expandare (i.e. CO<sub>2</sub> format din reacția apei cu gruparea NCO, pentan, etc.) [8,9].

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode de sinteză a spumelor de PU cu activitate antimicrobiană prin modificarea PU cu carboxibetaină, adăugarea de chitosan în compoziția poliolului, acoperirea cu 3-(trimethoxysilyl)-propyldimethyloctadecylammonium chloride, 10,10'-oxybisphenox-arsine (OBPA – interzis în UE) [10]. În ceea ce privește, obținerea de spume poliuretanică modificate cu (nano) particule metalice, literatura prezintă relativ puține studii de specialitate, acestea făcând referire în principal la modificarea PU cu AgHAP (hidroxiapatita) [11], Cu [12], ZnO [13] și Ag [14,15]. Acest lucru poate fi pus pe seama faptului că metodele convenționale de obținere a acestor nanoparticule au la bază sinteza

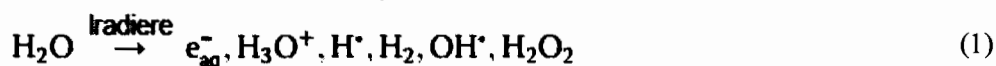
acestora în soluții apoase, fiind bine cunoscut faptul că apa este un factor care necesită un grad ridicat de control în sinteza poliuretanilor cu proprietăți adecvate aplicației acestora. De asemenea, dispersia acestor sisteme de nanoparticule este dificil de realizat, unele compozite fiind obținute prin simpla imersie a PU în soluții cu nanoparticule dispersate [15].

În brevetul USO0954.0479B2/2017 [16] este prezentată o metodă de obținere a nanocompozitelor poliuretanică cu nanoparticule de silice cu suprafața modificată. În acest scop, o cantitate (12-30%) de nanoparticule de silice cu suprafața modificată cu silani, cu un spectru larg dimensional (5-500 nm) este introdusă în polioliol care este amestecat cu un precursor izocianat de poliuretan și depus pe un substrat și întărirea amestecului. Dezavantajul acestei invenții constă în faptul că dispersia omogenă a nanoparticulelor de silice este dificil de realizat, pentru îmbunătățirea acesteia fiind realizate modificări de suprafață a acestora care sunt consumatoare de timp, energie și cost ridicat.

În brevetul WO2020165825A1 [17], este prezentată obținerea unei spume poliuretanică flexibile cu activitate antimicrobiană prin depunerea pe suprafața spumei a unei soluție de dispersie apoasă de nanoparticule de Ag, urmată de evaporarea apei cu scopul de fixare nanoparticulele de Ag, cu dimensiuni cuprinse între 5-100 nm, pe suprafața spumei. Dispersia de nanoparticule a fost obținută prin reducere chimică în prezență de NaBH<sub>4</sub>. Aceasta invenție prezintă mai multe dezavantaje: nanoparticulele de argint sunt obținute prin metode de sinteză chimică, cu agenți de reducere toxici (NaBH<sub>4</sub>), dispersia soluțiilor apoase pe suprafața spumei ridică probleme de distribuție omogenă a acestora pe suprafață și de fixare nanoparticulelor.

Sunt cunoscute, de asemenea, căi de sinteză a nanoparticulelor metalice 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 [18].

Principiul metodei de sinteză propus se bazează pe iradierea eter polioliului, folosit la sinteza spumei poliuretanică, în care a fost introdusă o cantitate de azotat de argint dizolvat într-o cantitate mică de apă (1 %, raportat la masa polioliului). Interacția energiei radiației ionizante cu apa din polioliol (formată din cantitatea introdusă controlat și cea din specificația tehnică) induce ionizarea și excitarea solventului și conduce la formarea de specii radiolitice, în special electronul hidratat și atomi de H<sup>•</sup>.



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  $E_0(\text{H}^+/\text{H}^\bullet) = -2,3 \text{ V}_{\text{NHE}}$  [19] și pot reduce ionii de Ag din soluție la particule de Ag zero-valente.

Scopul invenției este de a înlătura dezavantajele mai sus menționate, anume de a se obține nanocompozite pe bază de spumă poliuretanică, cu nanoparticule de argint cu dimensiuni mici, distribuție dimensională îngustă, precum și distribuție omogenă în întregul volum al spumei, cu 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, procedeu pretabil a fi aplicat la scară industrială.

91

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține nanocompozite de spumă poliuretanică cu nanoparticule de argint cu dimensiuni mici, cu distribuție dimensională îngustă, distribuție omogenă în întregul volum al spumei poliuretanică, 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 ( $\gamma$ ) pentru transformarea precursorului ionic aflat în soluție de polioliol și distribuția omogenă a acestuia în întreaga masă a polimerului.

Nanocompozitele de spumă poliuretanică/nanoparticule de argint sunt obținute conform invenției prin iradierea cu radiații  $\gamma$  a unei soluții de polioliol polieteric cu diferite mase moleculare (2000-4000) și funcționalitate 3, ce conține o cantitate mică de apă de sub 1.5% în care se dizolvă un precursor de ioni de argint, poate conține sau nu agenți de stabilizare ai matricei de polioliol și de eficientizare a reducerii nanoparticulelor de Ag de tipul antioxidanților naturali sau de sinteză. Soluția de polieter prin structura chimică caracteristică prezintă o rezistență intrinsecă la radiații ionizante și asigură stabilizarea nanoparticulelor de argint.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- metoda propusă de obținere a nanocompozitelor de spumă poliuretanică/nanoparticule de Ag este simplă și rapidă și poate fi realizată la presiunea și temperatura ambiantă, într-o singură etapă;

- sinteza nanocompozitelor pe bază de spumă poliuretanică constă în amestecarea soluției de polioliol iradiat/ nanoparticulele de argint cu izocianați modificați de tipul prepolimerilor (cu NCO cuprins între 18-30 %), în prezența de agenți de gonflare, cataliză și surfactanți; Iradierea soluție de polioliol, în prezența unei cantități mici de apă în care este dizolvat precursorul de ioni de argint, 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 de spumă poliuretanică/nanoparticule de Ag cu dimensiune și structură controlabilă, putând fi aplicat la scară industrială;

- 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 concentrația inițială a ionilor de Ag;

Se dau mai jos 3 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1-5, care reprezintă:

Fig. 1 - Schema tehnologică a procesului de obținere a nanocompozitelor de spumă poliuretanică/nanoparticule de argint

Fig. 2a – Spectre le UV-Vis ale Petol 36-3BR/NpAg și ale spumelor poliuretanică aferente iradiate la 50 kGy: 1 – Petol 36-3BR fără Ag<sup>+</sup>; 2 – Petol 36-3BR/NpAg; 3 – Spumă poliuretanică/NpAg; 4 – spumă poliuretanică fără Ag<sup>+</sup>

Fig. 2b – Modificarea de culoare ale Petol 36-3BR/NpAg și ale spumelor poliuretanică aferente iradiate la 50 kGy, comparativ cu probele fără  $\text{Ag}^+$  în compoziție.

Fig. 3 - Imagine SEM înregistrată pe spuma poliuretanică/NpAg (10 mM  $\text{Ag}^+$ ): a) structura de pori deschiși; b) nanoparticule de Ag cu formă majoritar sferică și dimensiuni medii de sub 40 nm

Fig. 4a - Spectre le UV-Vis ale Voranol CP3001/NpAg iradiat la 50 kGy și ale spumelor poliuretanică aferente: 1 – Voranol CP3001 fără  $\text{Ag}^+$ ; 2 – Voranol CP3001 /NpAg; 3 – Spumă poliuretanică/NpAg; 4 – spumă poliuretanică fără  $\text{Ag}^+$

Fig. 4b - Modificarea de culoare ale Voranol CP3001/NpAg iradiat la 50 kGy și ale spumelor poliuretanică aferente, comparativ cu probele fără  $\text{Ag}^+$  în compoziție.

Fig. 5 – Eficiența antifungică a nanocompozitelor de spumă poliuretanică/NpAg: a) fără nanoparticule; b) 2 mM  $\text{Ag}^+$ /50 kGy c) 10 mM  $\text{Ag}^+$ /50 kGy;

#### 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 într-o cantitate mică de apă [1% din cantitatea de polioliol (component B) folosit]; dizolvarea se execută prin agitare la temperatura ambiantă;

- prepararea amestecului de reacție și dezaerare. Acest proces implică amestecarea soluției de polioliol (Component B) cu soluția de  $\text{Ag}^+$  (Component A), cu ajutorul unui agitator magnetic, la temperatura camerei. Dacă vâscozitatea polioliolului este mare la temperatura camerei (în funcție de masa moleculară a acestuia), amestecarea poate fi realizată pe o plită încălzită la 40-60 °C; Alternativ, în amestecul de reacție poate fi adăugată o cantitate de 0.5% (raportat la cantitatea de polioliol) de antioxidant natural sau sintetic. Pentru antioxidanții care au solubilitate mică în polioliol, se prepară inițial o soluție alcoolică (în etanol) din care se preia o cantitate corespunzătoare realizării amestecului cu polioliolul; Dezaerarea sistemului (eliminarea oxigenului) este realizată prin barbotarea de  $\text{N}_2$  sau Ar timp de 30 minute, sub agitare magnetică;

- expunerea la iradiere (Doza debit: 0.3-1.1 kGy/h, Doza totală: 25-75 kGy) a amestecului de reacție într-un recipient închis ermetic; 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);

- obținerea spumei poliuretanică cu nanoparticule de argint este realizată la temperatura camerei și implică într-o primă etapă amestecarea polioliolului cu nanoparticule de argint (Component C) cu diferiți excipienți ca agenți de gonflare, cataliză și surfactanți (Component C+D) și cu Izocianat MDI (Component E) prin amestecare mecanică (Component C+D+E) și depunerea lichidului de reacție în forme pentru obținerea spumelor nanocompozite de poliuretan; Dozarea componentelor se face prin raportarea la cantitatea de polioliol/nanoparticule de argint și la tipul de spumă care se dorește a fi obținut (flexibilă, rigidă).

#### Exemplul 2

Folosind procedura descrisă la exemplu 1, se prepară:

- 1 ml soluție cu concentrația de  $10 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$  în apă deionizată (Component A);

- într-un recipient se introduc 99 ml de Petol 36-3BR (Oltchim, Mw: 4700,  $f=3$ ) (Component B)

- 100 ml de amestec de Petol 36-3BR/ioni de  $\text{Ag}^+$  (aq) prin amestecarea componentului A cu componentul B, prin agitare mecanică, simultan cu dezaerarea prin barbotare de Ar timp de 30 minute la un debit de 50 ml/minut;

- expunerea la iradiere s-a făcut la temperatura camerei la o doză totală de 50 kGy. După iradiere, s-a obținut un lichid culoare galben-brună, datorată formării de nanoparticule de argint (component C) (Fig. 2b);

- realizarea spumei poliuretanică a fost realizată prin dozarea componentelor prezentate în tabelul 1, prin următoarea succesiune de etape: amestecarea soluției de polioli cu nanoparticule de Ag (Component C) cu diferiți excipienți (Component D) și cu izocianatul Ongronat 3800 (BorsodChem Ungaria, NCO: 27-29%).

Tabelul 1 – Dozarea componentelor pentru obținerea spumelor poliuretanică cf. exemplului 2

Tip de component	Compus	Cantitate (părți)	Observații
C	Petol 36-3BR/NpAg	100	Poliol
D	Apă	1,5	Agent de gonflare
	1,4-Diazabicyclu[2.2.2]octan (Dabco 33-LV, trietilendiamină)	0,4	Agent de cataliză
	Dibutyltin dilaurate	0,24	
	Vorasurf DC 2585	1	Surfactant
E	4,4'-metilen difenil diizocianat modificat cu carbondiimidă (ONGRONAT 3800)	75,14	Izocianat MDI

Soluțiile de polioli cu nanoparticule de argint, iradiate la o doză de 50 kGy, precum și spumele poliuretanică rezultate, prezintă maxime de absorbție în UV -vis caracteristice nanoparticulelor de argint (Fig. 2a) la aprox. 409 nm pentru soluția de polioli cu NpAg și 421 nm pentru spuma poliuretanică corespunzătoare. Diferențele de intensitate a maximumului de absorbție în UV-Vis sunt date de faptul că concentrația de nanoparticule din spumă este mai mică, aceasta fiind diluată aproape la jumătate de cantitatea de izocianat adăugată. O confirmare a formării de nanoparticule de argint este dată și de modificarea de culoare caracteristică de la transparent la brun (pentru polioli/nanoparticule de Ag), respectiv de la alb la galben-portocaliu (pentru spumele poliuretanică aferente (Fig. 2b)). Analiza SEM a evidențiat un material cu structură de pori deschiși (Fig. 3a) cu nanoparticule de argint, de forma sferică, cu dimensiuni medii de sub 50 nm (Fig. 3b).

### Exemplul 3

Folosind procedura descrisă la exemplu 1, se prepară:

- 1 ml soluție cu concentrația de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$  în apă deionizată (Component A);

- într-un recipient se introduc 99 ml de Voranol CP3001 (Dow chemical, Mw: 3000,  $f=3$ ) (Component B)

- 100 ml de amestec de Voranol CP3000/ioni de Ag<sup>+</sup> (aq) prin amestecarea componentului A cu componentul B, prin agitare mecanică; peste acest amestec se introduce o cantitate de 0.5 % acid ascorbic, folosit ca agent de stabilizare a matricei de polioli și Np Ag; Dezaerarea este realizată prin barbotarea de Ar timp de 30 minute la un debit de 50 ml/minut;

- expunerea la iradiere s-a făcut la temperatura camerei la o doză totală de 50 kGy. După iradiere, s-a obținut un lichid culoare verde-brună, datorată formării de nanoparticule de argint (component C);

- realizarea spumei poliuretanică a fost realizată prin dozarea componentelor prezentate în tabelul 2, prin următoarea succesiune de etape: amestecarea soluției de polioli cu nanoparticule de Ag (Component C) cu diferiți excipienți (Component D + 1,4 -butan diol folosit ca extinzător de lanț) și cu izocianatul ISO 137/28 (BASF, NCO: 18 %).

Tabelul 2 – Dozarea componentelor pentru obținerea spumelor poliuretanică cf. exemplului 3

Tip de component	Compus	Cantitate (părți)	Observații
C	Voranol CP 3001/NpAg + 0.5% Acid ascorbic	100	Polioli
D	1,4-butandiol	7.5	Extinzător de lanț
	Apă	1,5	Agent de gonflare
	1,4-Diazabicyclu[2.2.2]octan (Dabco 33-LV - trietilendiamină)	0,4	Agent de cataliză
	Dibutiltin dilaurate	0,24	
	Vorasurf DC 2585	1	Surfactant
E	4,4'-metilen difenil diizocianat prepolimer (ISO 137/28)	199,98	Izocianat MDI

Soluțiile de polioli cu nanoparticule de argint, iradiate la o doză de 50 kGy, precum și spumele poliuretanică rezultate, prezintă maxime de absorbție în UV-vis caracteristice nanoparticulelor de argint (Fig. 4a) la aprox. 409 nm pentru soluția de polioli cu NpAg și 421 nm pentru spuma poliuretanică corespunzătoare. Diferențele de intensitate a maximumului de absorbție în UV-Vis sunt date de faptul că concentrația de nanoparticule din spumă este mai mică, aceasta fiind diluată aproape la jumătate de cantitatea de izocianat adăugată. O confirmare a formării de nanoparticule de argint este dată și de modificarea de culoare caracteristică de la transparent la brun (pentru polioli/nanoparticule de Ag), respectiv de la alb la galben-portocaliu (pentru spumele poliuretanică aferente (Fig. 4b).

Nanocompozitele de spumă poliuretanică/NpAg prezintă activitate antifungică ridicată (Fig. 5), relevată prin expunerea la un mix de fungi format din *Aspergillus brasiliens*, *Aureobasidium pullulans*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma virens*, *Penicillium funiculosum*, test realizat în conformitate cu standardul ASTM G21 [20], comparativ cu proba de spumă poliuretanică fără nanoparticule de argint. Proba fără nanoparticule de Ag (Fig. 5a) prezintă un grad de acoperire al fungilor de peste 90% (nota 4 conform standardului ASTM G21), în timp ce probele cu nanoparticule de argint nu permit atașarea și dezvoltarea fungilor pe suprafața acestora (Nota 0 conform standardului ASTM G21).

34

De asemenea materialele de spumă poliuretanică/NpAg prezintă activitate antibacteriană ridicată împotriva *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa*. Astfel, prin expunerea timp de 24 h a materialelor nanocompozite la inocul bacterian conform protocolului prezentat în referința [21], se observă o reducere logaritmică de 5log pentru *Staphylococcus aureus*, respectiv 4log pentru *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa*. Conform standardelor în vigoare [22], pentru a putea fi utilizate în domeniul medical ca și materiale cu efect antibacterian, acestea trebuie să prezinte o reducere logaritmică  $\geq 4\log$ . Activitatea antibacteriană este dependentă de concentrația de sare precursor de ioni de  $\text{Ag}^+$ .



**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. ECDC. Distribution of HAI types in long-term care facilities in EU/EEA. Available online: <https://www.ecdc.europa.eu/en/all-topics-z/healthcare-associated-infections-long-term-care-facilities/surveillance-and-disease-3> (accessed on 02.09).
4. Viana, R.E.H.; Santos, S.G.D.; Oliveira, A.C. Recovery of resistant bacteria from mattresses of patients under contact precautions. *American Journal of Infection Control* **2016**, *44*, 465-469, doi:10.1016/j.ajic.2015.10.027.
5. 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>.
6. Güzel, R.; Erdal, G. Synthesis of Silver Nanoparticles. InTech: 2018.
7. Mittal, V. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Properties. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: pp. 1-19.
8. Dutta, A.S. 2 - Polyurethane Foam Chemistry. In *Recycling of Polyurethane Foams*, Thomas, S., Rane, A.V., Kanny, K., V.K. A., Thomas, M.G., Eds.; William Andrew Publishing: 2018; pp. 17-27.
9. Gama, N.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials* **2018**, *11*, 1841, doi:10.3390/ma11101841.
10. Joseph, J.; Patel, R.M.; Wenham, A.; Smith, J.R. Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. *Transactions of the IMF* **2018**, *96*, 121-129, doi:10.1080/00202967.2018.1450209.
11. Pyun, D.G.; Yoon, H.S.; Chung, H.Y.; Choi, H.J.; Thambi, T.; Kim, B.S.; Lee, D.S. Evaluation of AgHAP-containing polyurethane foam dressing for wound healing: synthesis, characterization, in vitro and in vivo studies. *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, *3*, 7752-7763, doi:10.1039/C5TB00995B.
12. Sportelli, M.; Picca, R.; Ronco, R.; Bonerba, E.; Tantillo, G.; Pollini, M.; Sannino, A.; Valentini, A.; Cataldi, T.; Cioffi, N. Investigation of Industrial Polyurethane Foams Modified with Antimicrobial Copper Nanoparticles. *Materials* **2016**, *9*, 544, doi:10.3390/ma9070544.
13. Bužarovska, A.; Dinescu, S.; Lazar, A.D.; Serban, M.; Pircalabioru, G.G.; Costache, M.; Gualandi, C.; Avérous, L. Nanocomposite foams based on flexible biobased thermoplastic polyurethane and ZnO nanoparticles as potential wound dressing materials. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *104*, 109893, doi:10.1016/j.msec.2019.109893.
14. Porex. Antimicrobial Polyurethane Foams Provide Advanced, Effective Wound Care. Available online: <https://www.porex.com/wp-content/uploads/2020/01/Porex-Whitepaper-Antimicrobial-Wound-Care-Foams.pdf> (accessed on 02.09.2021).
15. Namviriyachote, N.; Lipipun, V.; Akkhawattanangkul, Y.; Charoonrut, P.; Ritthidej, G.C. Development of polyurethane foam dressing containing silver and asiaticoside for healing of dermal wound. *Asian J Pharm Sci* **2019**, *14*, 63-77, doi:10.1016/j.ajps.2018.09.001.
16. USO0954.0479B2/2017. Marx R.E., Schultz W.J., Thompson W.L. Polyurethane Nanocomposites.

35

17. WO2020165825A1/2019 – Dondana, F., Barzano' & Zanardo Milano S.P.A., Flexible polyurethane foam having antibacterial properties and process for the production thereof. .
18. 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.
19. 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>.
20. ASTM G21-15 (2021): Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi.
21. Morena, A.G.; Stefanov, I.; Ivanova, K.; Pérez-Rafael, S.; Sánchez-Soto, M.; Tzanov, T. Antibacterial Polyurethane Foams with Incorporated Lignin-Capped Silver Nanoparticles for Chronic Wound Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 4504-4514, doi:10.1021/acs.iecr.9b06362.
22. 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**.

34

## REVENDICARE

1. Nanocompozite pe bază de spumă poliuretanică/nanoparticule de Ag, caracterizate prin aceea că, sunt obținute prin expunerea la iradiere (0-100 kGy) a unor sisteme formate din polieter polioliol cu masa moleculară cuprinsă între 2000-6000, care poate include sau nu o cantitate mică de compus de tip antioxidant (0,1-2%), sare-precursor de ioni de Ag (0,5-20 mol/L) dizolvată într-o cantitate mică de apă (< 1.5% raportată la cantitatea de polioliol), omogenizarea soluției rezultate fiind realizată cu un agitator magnetic la temperatura camerei, timp de 30 min., urmată de dezaerarea soluției cu N<sub>2</sub> sau Ar pentru eliminarea O<sub>2</sub>, timp de 30 de minute și iradierea la doze debit cuprinse între 0,5-1,1 kGy/h, la doze integrale cuprinse între 0-100 kGy, peste care se adaugă, după iradiere, apă (1-3 %), agenți de cataliză de tip trietilendiamină (< 1%) și Dibutiltin dilaureat (<1 %), surfactant (0.5-3%) și izocianat MDI între 70-200 %, în funcție de NCO (NCO cuprins între 18-30 %), urmată de amestecarea mecanică la temperatura camerei (2200 RPM), cu maxime de absorbție cuprinse între 390-482 nm, cu dimensiuni medii cuprinse între 2-90 nm, cu stabilitate ridicată în timp și cu activitate antibacteriană și antifungică ridicate, cu aplicații biomedicale.

2. Procedul de obținere a nanocompozitelor pe bază de spumă poliuretanică/nanoparticule de Ag, conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că, sunt obținute prin expunerea la iradiere 90-100 kGy) a unor sisteme formate din polieter polioliol cu masa moleculară cuprinsă între 2000-6000, care poate include sau nu o cantitate mică de compus de tip antioxidant (0,1-2%), sare-precursor de ioni de Ag (0,5-20 mol/L) dizolvată într-o cantitate mică de apă (< 1.5% raportată la cantitatea de polioliol), peste care se adaugă, după iradiere, apă (1-3 %), agenți de cataliză de tip trietilendiamină (< 1%) și Dibutiltin dilaureat (<1 %), surfactant (0.5-3%) și izocianat MDI între 70-200 %, în funcție de NCO (NCO cuprins între 18-30 %), urmată de amestecarea mecanică la temperatura camerei (2200 RPM), cu maxime de absorbție cuprinse între 390-482 nm, cu dimensiuni medii cuprinse între 2-90 nm, cu stabilitate ridicată în timp și cu activitate antibacteriană și antifungică ridicate.

3. Procedul de obținere prin sinteză radiochimică a nanoparticulelor de Ag în matrice de polieter polioliol conform revendicării 1, caracterizate prin aceea că sunt obținute prin expunerea la iradiere (0-100 kGy) a unor sisteme formate din polieter polioliol cu masa moleculară cuprinsă între 2000-6000, care poate include sau nu o cantitate mică de compus de tip antioxidant (0,1-2%), sare-precursor de ioni de Ag (0,5-20 mol/L) dizolvată într-o cantitate mică de apă (< 1.5% raportată la cantitatea de polioliol), omogenizarea soluției rezultate cu agitator magnetic la temperatura camerei, timp de 30 min., dezaerarea soluției cu N<sub>2</sub> sau Ar pentru eliminarea O<sub>2</sub>, 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, cu maxime de absorbție cuprinse între 390-440 nm, cu dimensiuni medii cuprinse între 2-90 nm, cu stabilitate ridicată în timp și cu activitate antibacteriană și antifungică ridicate.

33

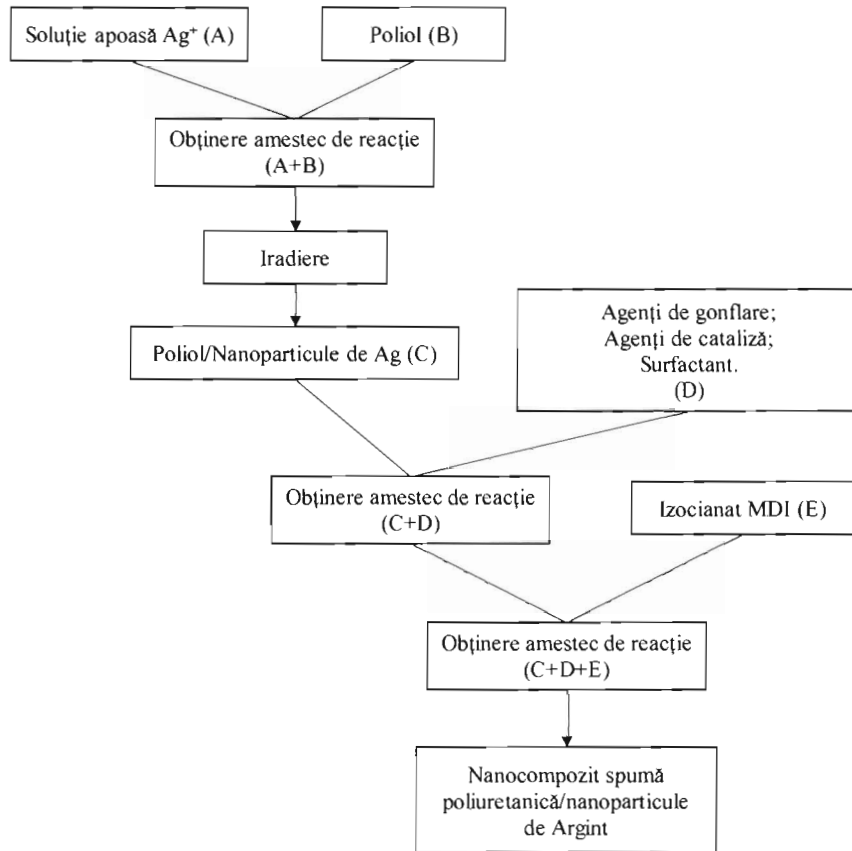


Figura 1

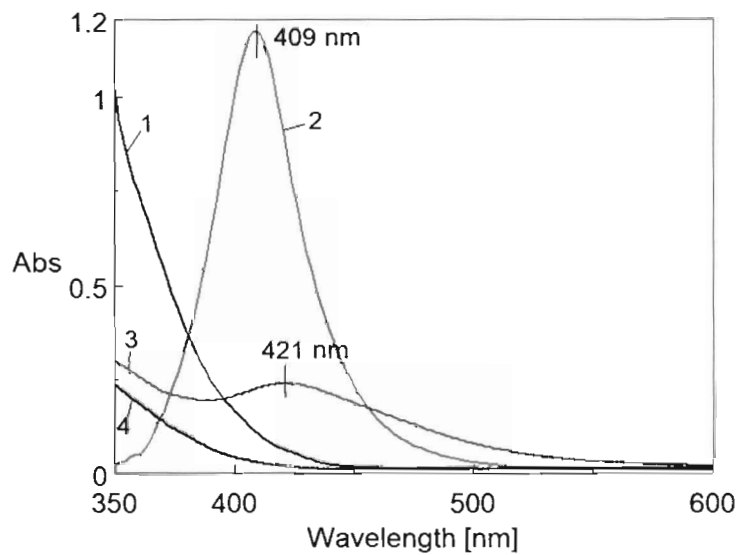


Figura 2a

32

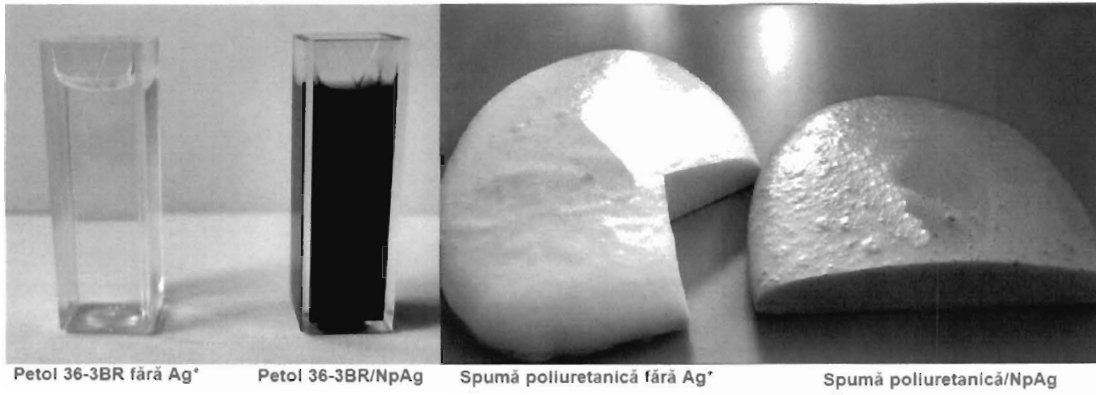


Figura 2b

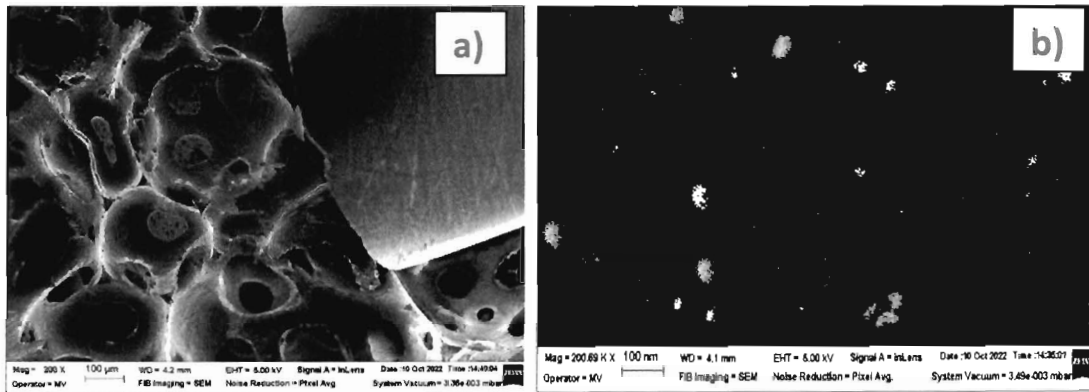


Figura 3

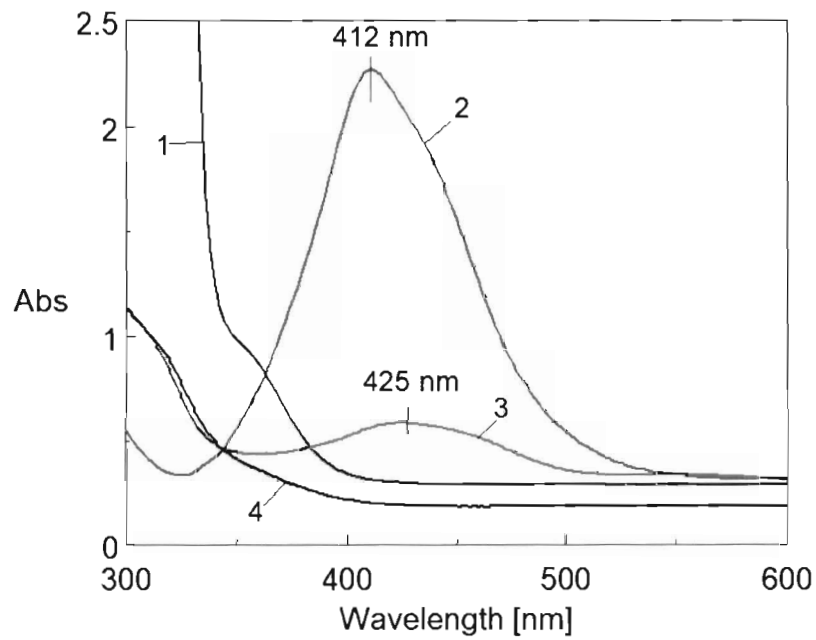


Figura 4a



Figura 4b

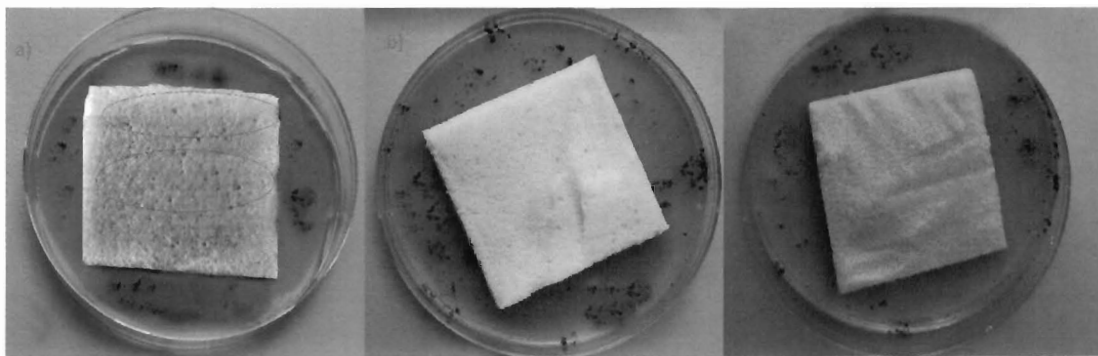


Figura 5