



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00770**

(22) Data de depozit: **31/10/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

(41) Data publicării cererii:
27/04/2018 BOPI nr. **4/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE -
SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI
PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCENI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESCU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5466726; JPH 08239577 A

(54) **COMPOZIT POLIMERIC ANTIBACTERIAN PE BAZĂ
DE ELASTOMER SILICONIC ȘI NANOPARTICULE DE ZnO
ȘI TiO₂**



1 Invenția se referă la un compozit polimeric antibacterian, pe bază de elastomer
siliconic (Elastosil R701/70-OH) ranforsat cu nanoparticule de oxid de zinc (ZnO) și bioxid
3 de titan (TiO₂), în prezența agentului de reticulare - peroxid de dicumil (PD - Percadox
14-40 B depus pe suport de silice și carbonat de calciu 40%).

5 Compozitul polimeric antibacterian, pe bază de elastomer siliconic, plastifiant, șarjă,
nanoparticule și agent de reticulare, este destinat realizării de produse pentru industria
7 farmaceutică, medicală și alimentară, precum: forme siliconice pentru cofetării, jucării, vârfuri
pipete, pompe pentru pipete, branțuri etc.

9 Pe plan mondial, tendința de obținere a structurilor polimerice avansate, pe bază de
elastomeri ranforșați cu nanopulberi cu proprietăți antibacteriene, oferă posibilități de
11 obținere de noi materiale și extindere a domeniului de aplicații al acestora. Prin ranforsare
se stabilesc legături de natură fizică, chimică și radicalică între particulele de ingredient
13 (nanoparticule, acceleratori, stabilizatori, plastifianți, șarje active și inactive etc.) și
macromoleculele de elastomer (cauciuc siliconic), în urma cărora se formează un complex
15 cauciuc-ingredient cu proprietăți deosebite. Elastomerul siliconic este utilizat cu precădere
în realizarea de produse destinate industriilor alimentară, farmaceutică și medicală, datorită
17 proprietăților de rezistență la temperaturi ridicate, specifice operației de sterilizare.

19 Vulcanizarea elastomerilor este o etapă principală, cu un impact major asupra
proprietăților finale ale produselor. Cantitatea și tipul de agent de vulcanizare, timpul,
temperatura și presiunea de vulcanizare sunt factori importanți, care controlează gradul de
21 reticulare și proprietățile produsului finit. Sistemul de vulcanizare folosit și cantitățile de
agenți de vulcanizare necesare se aleg în funcție de elastomerul utilizat și de caracteristicile
23 prevăzute. Utilizările vulcanizatelor din cauciuc siliconic sunt vaste, dar sunt preferate
medicina și domeniul alimentar deoarece, raportate la amestecurile de cauciuc pe bază de
25 alți elastomeri, nu conțin substanțe care nu sunt admise din punct de vedere toxicologic.

27 În documentul **EP 2254421 A1** este descrisă o metodă de obținere a unui material
pe bază de elastomer siliconic cu activitate antimicrobiană, destinată îndepărtării bacteriilor
precum *Stafilococul Aurium* și *Eserichea Coli*. Materialul conform invenției este compus din
29 cauciuc siliconic, în care este înglobat un agent antimicrobian conținând ioni de argint
(microsfere de sticlă dopate cu ioni de argint, compuși microporoși pe bază de zeoliți dopați
31 cu ioni de argint, pulberi ceramice cu ioni de argint, argint coloidal, nanopulberi de argint,
aliaje etc.) în proporție de 0,1...10 wt%, și diferite tipuri de acizi carboxilici alifatici (acid oleic,
33 acid 2-etil hexanoic, acid lauric, linoleic) cu rol de a îmbunătăți activitatea antimicrobiană a
nano(micro) particulelor de argint. Materialul obținut este destinat realizării cateterelor,
35 sistemelor de eliberare controlată a medicamentelor, instrumentelor medicale etc. Cu toate
că un astfel de material prezintă o capacitate de îndepărtare a microbilor foarte ridicată în
37 decursul a 24 h (>99,9%), este necesară efectuarea unor teste suplimentare, *in vitro* și *in*
vivo, privind potențialul citotoxic al nanoparticulelor de argint.

39 Un alt brevet **US 6822034 B2** descrie o compoziție cu proprietăți anti-microbiene, pe
bază de cauciuc siliconic lichid, ranforsat cu nanoparticule de argint cu dimensiuni cuprinse
41 în intervalul 5...50 nm. În prima etapă, au fost sintetizate nanoparticulele de argint prin
evaporarea termică a argintului metalic, utilizând ca mediu de stabilizare a dimensiunii
43 nanoparticulelor ulei siliconic lichid. Ulterior, nanoparticulele conținând ulei siliconic au fost
înglobate prin metoda amestecării într-o compoziție de cauciuc siliconic, și reticulate.
45 Compozitul obținut a fost testat în vederea demonstrării eficacității antifungice și antibac-
teriene a suprafeței cauciucului siliconic. Brevetul prezentat nu oferă informații cu privire la
47 tipul de agent de reticulare utilizat pentru durificarea cauciucului siliconic, și nici informații
morfologice privind gradul de dispersare a nanoparticulelor de argint în matricea polimerică.

49 O altă metodă de obținere a unei compoziții pe bază de silicon utilizat în dispozitive
medicale, implantabile, este descrisă în brevetul **US 8257827 B1**. Compoziția conform
51 invenției este constituită din silice și nanoparticule ale unui metal nobile, funcționalizate la

suprafață cu un agent de cuplare reprezentat de polidimetilsiloxan cu grupări terminale vinilice. Nanoparticulele funcționalizate sunt introduse într-un elastomer siliconic, și reticulate în prezență de peroxizi. Aceste materiale au fost testate atât <i>in vitro</i> , cât și <i>in vivo</i> , urmărindu-se performanțele acestora în raport cu materialele disponibile momentan pe piață. Utilizarea unor astfel de dispozitive în interiorul organismului necesită numeroase alte teste suplimentare, cu privire la eventuala biotoxicitate pe care o poate genera atât materialul compozit în sine, cât și nanoparticulele utilizate. Mai mult, astfel de dispozitive necesită adăugarea suplimentară a unor medicamente și în special antibiotice, pentru a reduce la maximum eventualele procese inflamatorii care pot să apară la contactul cu fluidele din organism, precum și împiedicarea dezvoltării bacteriilor pe suprafața dispozitivului.	1
În stadiul cunoscut al tehnicii mai sunt dezvăluite o compoziție antifungică și antibacteriană pe bază de cauciuc siliconic ranforsat cu zeolit (US 5466726), și o compoziție de cauciuc siliconic, cu proprietăți antimicrobiene, ce are ca umplutură o substanță anorganică pe bază de argint și agent de întărire, care poate fi peroxidul de dicumil (JPH 08239577 A).	3
Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în realizarea unui compozit polimeric antibacterian vulcanizat, pe bază de elastomer siliconic, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în confecționarea de produse pentru industria farmaceutică, medicală și alimentară, precum: elasticitate ridicată, rezistență la agenți chimici agresivi, rezistență la uleiuri minerale, stabilitate termică, preț de cost scăzut, protecție antibacteriană și antifungică.	5
Compozitul polimeric antibacterian pe bază de elastomer siliconic, conform invenției, cuprinde: 100 părți elastomer siliconic, 5 părți stearină, 4 părți oxid de zinc activ, 1...4,5 părți nano-oxid de zinc și opțional 4,5 părți bioxid de titan, 10 părți șarjă - cretă și 6...12 părți de peroxid de dicumil, părțile fiind exprimate în părți în greutate, și are următoarele caracteristici: o duritate de 63...66°ShA, o rezistență la rupere de 3,4...3,8 N/mm ² , o elasticitate de 12...14%, o alungire la rupere de 467...580%, o rezistență la sfâșiere de 18,3...26,4 N/mm, o alungire remanentă de 36...42%, și o variație a masei cuprinsă în intervalul 0,25...1,34 la imersii în izooctan.	7
Compozitul polimeric antibacterian vulcanizat, pe bază de elastomer/plastifiant/șarjă/agent de ranforsare, de dimensiuni nanometrice/agent de reticulare, prezintă o structură morfologică având caracteristici fizico-mecanice, chimice și antibacteriene performante, superioare polimerilor simpli, precum:	9
- elasticitate ridicată;	11
- rezistență la temperaturi înalte (peste 250°C);	13
- permeabilitate la gaze de la 10 până la 100 de ori mai mare decât în cazul cauciucului natural, datorită structurii microporoase;	15
- rezistență la agenți chimici agresivi;	17
- protecție antibacteriană dată de particulele de ordin nanometric (ZnO și TiO ₂).	19
Metodologia de obținere a produselor este formată din următoarele operații: analiza și recepția materiilor prime, dozarea materiilor prime, executarea compoundului pe valțul electric, stabilirea timpului optim de vulcanizare (prin testare reologică), vulcanizarea în presa electrică, în matrițe de formare, la temperatura, timpul și presiunea de formare stabilite, pentru controlul calitativ al acestora. Produsul obținut este sub formă de foi de 3...4 mm grosime, ce pot fi prelucrate în produse finite - plăci, prin vulcanizare în presă.	21
Agenții de ranforsare (materialul de armare) se introduc în structura compoundului polimeric cu scopul de a mări valoarea proprietăților fizico-mecanice în sensul dorit, dar în același timp au și rol antibacterian și antifungic. Din acest punct de vedere, faza dispersă (nanoparticulele de ZnO și TiO ₂) se deosebește de materialul de umplutură, care în structura produselor finite are și rolul de a reduce costurile.	23

1 Nanoparticulele de ZnO își găsesc aplicații diverse în viața de zi cu zi, precum:
medicamente, cosmetice și dispozitive medicale, stomatologie și ortopedie, acoperiri
3 antibacteriene, industria de cauciuc, mase plastice și textilă etc. Rezultatele indică faptul că
nanoparticulele au o activitate mult îmbunătățită în comparație cu particulele micronice.
5 Acest lucru poate fi ușor explicat deoarece particulele mai fine, având o suprafață specifică
mai mare, dezvoltă interacții mai puternice și, implicit, rezistență termică mai bună.

7 Industria cauciucului, maselor plastice, farmaceutică, alimentară și textilă este un
domeniu în care ZnO este intensiv utilizat datorită acțiunii antitermice, antibacteriene și
9 antifungice; rolul ZnO este deosebit de important atât din punct de vedere al activității de
reticulare, protecției antibacteriene, cât și al protecției UV.

11 Nanoparticulele de TiO_2 sunt, de asemenea, folosite pentru nenumărate aplicații din
viața de zi cu zi: dispozitive medicale, stomatologie, industria textilă, dispozitive fotovoltaice,
13 materiale plastice, depuneri antibacteriene, materiale de construcții etc. Fiind vorba tot de
proprietăți termice, antibacteriene și antifungice, industriile de cauciuc, mase plastice și
15 textile reprezintă un domeniu în care TiO_2 este intens utilizat. Avantajele folosirii TiO_2 sunt
multiple atât din punct de vedere al protecției antibacteriene, stabilitate coloristică, cât și al
17 protecției UV și termice.

Produsele conform invenției elimină dezavantajele menționate, din stadiul tehnicii,
19 prin aceea că sunt compozite polimerice antibacteriene pe bază de elastomer siliconic,
plastifiant - stearină, șarjă - cretă (CaCO_3), ranforsate cu nanopulberi - oxid de zinc și dioxid
21 de titan, în prezența agentului de reticulare - peroxid de dicumil, realizat prin tehnica
amestecării pe valț electric termoreglabil, produsele obținute fiind prelucrabile prin metoda
23 formării în matriță, pentru realizare de produse utilizate în industria farmaceutică, medicală
și alimentară.

25 În cele ce urmează se prezintă un exemplu de realizare a compozitului polimeric,
conform invenției, antibacterian elastomer siliconic/stearină/șarjă (CaCO_3)/nanoparticule de
27 ZnO și TiO_2 /agent de reticulare (PD).

Exemplu

29 Se plastifiază pe valț, între rolele acestuia, 100 părți în greutate elastomer siliconic
timp de 3 min. Se adaugă 5 părți în greutate plastifiant - stearină și se continuă amestecarea
31 timp de 1,5 min. În continuare se adaugă 4 părți în greutate oxid de zinc activ (de dimensiuni
micrometrice), și se înglobează în amestec până acesta devine perfect omogen. Se adaugă
33 peste amestecul omogenizat 1 până la 4,5 părți nanoparticulele de oxid de zinc și, după caz,
4,5 părți bioxid de titan, continuându-se amestecarea timp de 3 min, până are loc înglobarea
35 componentelor nanometrice. Apoi 10 părți de șarjă - cretă se adaugă în amestec, și se
continuă amestecarea timp de 2 min. Ulterior se adaugă 6 până la 12 părți în greutate agent
37 de reticulare - peroxidul de dicumil (PD), și se continuă amestecarea timp de 1...2 min, se
rafinează amestecul timp de 1...3 min, după care se scoate de pe valț sub formă de foaie de
39 3...4 mm grosime. Plastifierea cauciucului siliconic și amestecarea ingredientelor au loc prin
tehnica amestecării pe valț fără încălzire. Din amestecul obținut se realizează plăci pentru
41 caracterizare fizico-mecanică, prin presare în matriță, prin metoda formării într-o presă
electrică, la dimensiunea de 150 mm x 150 mm x 2 mm. Parametrii optimi stabiliți pentru
43 presare sunt: temperatura platanelor 170°C; 2 min presare; 10 min răcire; presiune 300 kN.
Plăcile se lasă la condiționat timp de 24 h la temperatura ambiantă, apoi sunt supuse
45 determinărilor fizico-mecanice și chimice prin ștanțare de epruvete.

Caracteristicile fizico-mecanice și chimice sunt următoarele: duritate: 63...66°ShA;
47 rezistență la rupere: 3,4...3,8 N/mm; elasticitate: 12...14%; alungire la rupere: 467...580%;
rezistență la sfâșiere: 18,3...26,4 N/mm; alungirea remanentă: 36...42%; imersii în izooctan:
49 variația masei cuprinsă în intervalul 0,25...1,34.

1. Compozit polimeric antibacterian, pe bază de elastomer siliconic, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde: 100 părți elastomer siliconic, 5 părți stearină, 4 părți oxid de zinc activ, 1...4,5 părți nano-oxid de zinc și opțional 4,5 părți bioxid de titan, 10 părți șarjă-cretă și 6...12 părți de peroxid de dicumil, părțile fiind exprimate în părți în greutate. 3 5
2. Compozit polimeric antibacterian, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are următoarele caracteristici: o duritate de 63...66°ShA, o rezistență la rupere de 3,4...3,8 N/mm², o elasticitate de 12...14%, o alungire la rupere de 467...580%, o rezistență la sfâșiere de 18,3...26,4 N/mm, o alungire remanentă de 36...42%, și o variație a masei cuprinsă în intervalul 0,25...1,34 la imersii în izooctan. 7 9 11

