



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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. BERGENI
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**

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

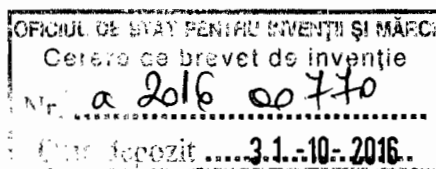
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric antibacterian utilizat în realizarea de produse pentru industria alimentară, farmaceutică și medicină. Compozitul, conform invenției, este realizat prin tehnica amestecării pe valț fără a încălzi componentele: 100 părți elastomer siliconic, 5 părți plastifiant de tip stearină, 4 părți oxid de zinc activ, 1...4,5 părți agenți de ranforsare de tip

nanoparticule de oxid de zinc și dioxid de titan, 10 părți șarjă-cretă și 6...12 părți agent de reticulare de tip peroxid de dicumil, părțile fiind exprimate în părți în greutate.

Revendicări: 3





COMPOZIT POLIMERIC ANTIBACTERIAN PE BAZĂ DE CAUCIUC SILICONIC ȘI NANOPARTICULE DE ZnO ȘI TiO₂

Invenția se referă la un material compozit antibacterian, pe bază de cauciuc siliconic (ELASTOSIL R701/70-OH) ranforsat cu nanoparticule de oxid de zinc (ZnO) și bioxid 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%).

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

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

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 reticulare și proprietățile produsului finit. Sistemul de vulcanizare folosit și cantitățile de agenți de vulcanizare necesare, se aleg în funcție de elastomerul utilizat și caracteristicile prevăzute. Utilizările vulcanizatorilor din cauciuc siliconic sunt vaste, dar sunt preferate medicina și domeniul alimentar deoarece, raportate la amestecurile de cauciuc pe bază de alți elastomeri, nu conțin substanțe care nu sunt admise din punct de vedere toxicologic.

În brevetul **EP 2254421 A1 (2008)** – este descrisă o metodă de obținere a unui material pe bază de elastomer siliconic cu activitate antimicrobiană, destinată îndepărtării bacteriilor precum, Stafilococul Auriu și Eserichea Coli. Materialul conform invenției, este compus din 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 cu ioni de argint, pulberi ceramice cu ioni de argint, argint coloidal, nanopulberi de argint, aliaje etc.) în procent de 0.1-10wt%, și diferite tipuri de acizi carboxilici alifatici (acid oleic, acid 2-etil hexanoic, acid lauric, linoleic) cu rol de a îmbunătăți activitatea antimicrobiană a nano(micro) particulelor de argint. Materialul obținut, este destinat pentru realizarea cateterelor, 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 decursul a 24 ore (>99,9%), este necesară efectuarea unor teste suplimentare, în vitro și în vivo privind potențialul citotoxic al nanoparticulelor de argint.

Un alt brevet **US 6822034 B2 (2004)**, descrie o compoziție cu proprietăți antimicrobiene pe bază de cauciuc siliconic lichid ranforsat cu nanoparticule de argint cu dimensiuni cuprinse între 5-50 nm. În prima etapă, au fost sintetizate nanoparticulele de

argint prin evaporarea termică a argintului metalic utilizand ca mediu de stabilizare a dimensiunii nanoparticulelor, ulei siliconic lichid. Ulterior, nanoparticulele conținând ulei siliconic, au fost înglobate prin metoda amestecării într-o compoziție de cauciuc siliconic și reticulate. Compozitul obținut, a fost testat, în vederea demonstrării eficacității antifungice și antibacteriene a suprafeței cauciucului siliconic. Brevetul prezentat, nu oferă informații cu privire la 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.

O altă metodă de obținere a unei compoziții pe bază de silicon utilizat în dispozitive medicale, implantabile este descrisă în brevetul **US8257827B1 (2012)**. Compoziția conform invenției, este constituită din silice și nanoparticule ale unui metal nobil, 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 in vitro cât și in vivo, 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 materialului compozit în sine, precum și nanoparticulele utilizate. Mai mult, astfel de dispozitive, necesită adăugarea suplimentară a unor medicamente și în special antibiotice, pentru a reduce la maxim eventualele procese inflamatorii care pot să apară la contactul cu fluidele din organism, precum și împiedicarea dezvoltării bacteriilor pe suprafața dispozitivului.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în, realizarea unui compozit polimeric antibacterian vulcanizat, pe bază de cauciuc siliconic, plastifiant stearină, șarjat cu cretă (CaCO_3) și ranforsat cu nanoparticule de oxid de zinc (ZnO) și bioxid de titan (TiO_2), în prezența agentului de reticulare peroxid de dicumil (PD - Percadox 14-40 B), 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.

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.

Compoundul polimeric antibacterian vulcanizat pe bază de cauciuc/plastifiant/șarjă/agent de ranforsare de dimensiuni nanometrice/agent de reticulare, prezintă o structură morfologică cu caracteristici fizico-mecanice, chimice și antibacteriene performante, superioara polimerilor simpli, precum:

- elasticitate ridicată;
- rezistență la temperaturi înalte (peste 250°C);
- permeabilitate la gaze de la 10 până la 100 de ori mai mare decât în cazul cauciucului natural, datorită structurii microporoase;
- rezistență la agenți chimici agresivi;
- protecție antibacteriană dată de particulele de ordin nanometric (ZnO și TiO_2).

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 TiO₂) se deosebește de materialul de umplură, care în structura produselor finite au rolul și de a reduce costurile.

Nanoparticulele de ZnO își găsesc aplicații diverse în viața de zi cu zi precum: medicamente, cosmetice și dispozitive medicale, stomatologie și ortopedie, acoperiri antibacteriene, industria de cauciuc, mase plastice și textilă etc. Rezultatele indică faptul că nanoparticulele au o activitate mult îmbunătățită în comparație cu particulele micronice. 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.

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

Nanoparticulele de TiO₂ sunt deasemenea folosite pentru nenumărate aplicații din viața de zi cu zi: dispozitive medicale, stomatologie, industria textilă, dispozitive fotovoltaice, materiale plastice, depuneri antibacteriene, materiale de construcții, etc. Fiind vorba tot de proprietati termice, antibacteriene și antifungice industriile de cauciuc, mase plastice și textile reprezintă un domeniu în care TiO₂ este intens utilizat. Avantajele folosirii TiO₂ sunt multiple atât din punct de vedere al protecției antibacteriene, stabilitate coloristică, cât și al protecției UV și termice.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, **prin aceea că** sunt compozite polimerice antibacteriene pe bază de elastomer siliconic, plastifiant – stearină, șarjă – cretă (CaCO₃), ranforsate cu nanopulberi – oxid de zinc și dioxid de titan, în prezența agentului de reticulare – peroxid de dicumil, realizat prin tehnica amestecării pe valț electric termoreglabil, produsele obținute fiind prelucrabile prin metoda formării în matriță, pentru realizare de produse utilizate în industria farmaceutică, medicală și alimentară.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric antibacterian cauciuc siliconic/stearină/șarjă (CaCO₃)/nanoparticule de ZnO și TiO₂/agent de reticulare (PD).

Exemplu:

Se plastifiază pe valț între rolele acestuia 100 părți în greutate elastomer siliconic timp de 3 minute. Se adaugă 5 părți în greutate plastifiant - stearină și se continuă amestecarea timp de 1,5 minute. 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 peste amestecul omogenizat, 1 până la 4,5 părți nanoparticulele de oxid de zinc și după caz, 4,5 parti bioxid de titan, continuându-se amestecarea timp de 3 minute până are loc înglobarea componentelor nanometrice. Apoi, 10 părți de șarjă – cretă se adaugă în amestec și se continuă amestecarea timp de 2 minute. Ulterior, se adauga 6 până la 12 părți în greutate agent de reticulare - peroxidul de dicumil (PD) și se continuă amestecarea timp de 1-2 minute, se rafinează amestecul timp de 1-3 minute, după care se scoate de pe valț sub formă de foaie de 3-4 mm grosime. Plastifierea cauciucului siliconic și amestecarea ingredientelor au loc prin tehnica amestecării pe valț

fară încălzire. Din amestecul obținut se realizează plăci pentru caracterizare fizico-mecanică, prin presare în matriță prin metoda formării într-o presă electrică, la dimensiunea de 150mm x 150mm x 2mm. Parametrii optimi stabiliți pentru presare sunt: temperatura platanelor 170⁰C; 2 minute presare; 10 minute răcire; presiune 300 kN. Plăcile se lasa la condiționat timp de 24 de ore la temperatura ambiantă, apoi sunt supuse determinărilor fizico-mecanice și chimice prin ștanțare de epruvete.

Caracteristicile fizico-mecanice și chimice sunt următoarele: duritate: 63– 66⁰ShA; rezistența la rupere: 3,4 – 3,8 N/mm²; elasticitate: 12 – 14%; alungirea la rupere: 467-580%; rezistența la sfâșiere: 18,3 – 26,4 N/mm; alungirea remanentă: 36-42%; imersii în izooctan: variația masei cuprinsa între 0,25-1,34.

Revendicări

1. Compozitele polimerice antibacteriene realizate conform invenției **caracterizate prin aceea că**, sunt alcătuite din compound polimeric pe bază de elastomer siliconic, plastifiant - stearină, șarjă - creta, ranforsate cu nanoparticule de oxid de zinc și dioxid de titan, în prezența agentului de reticulare – peroxid de dicumil, prelucrabile în produse finite prin presare în matriță, destinate realizării de produse pentru industria farmaceutică, medicală și alimentară.
2. Compozitele polimerice antibacteriene conform revendicării 1 sunt **caracterizate prin aceea că**, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 100 părți în greutate elastomer siliconic, 5 părți plastifiant - stearină, 4 părți oxid de zinc activ, 1 până la 4,5 părți în greutate agenți de ranforsare nano - oxid de zinc și 4,5 părți bioxid de titan (după caz), 10 părți șarjă – cretă și 6 până la 12 părți de agent de reticulare peroxid de dicumil.
3. Compozitele polimerice antibacteriene vulcanizate conform revendicărilor 1 și 2 sunt **caracterizate prin aceea că** sunt plastificate pe un valț fără încălzire, continuându-se amestecarea până se obțin foi cu grosime cuprinse între 3-4 mm, din care se obțin produse sub formă de plăci, prin formare în matriță prin metoda compresiei la o temperatură de 170°C, presare 2 minute, răcire 10 minute, forța de presare 300 kN.