



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00259

(22) Data de depozit: 28/04/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2018 BOPI nr. 10/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE  
TEXTILE-PIELĂRIE - SUCURSALA  
INSTITUTUL DE CERCETARE  
PIELĂRIE-INCĂLȚĂMINTE,  
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

(54) COMPOUND POLIMERIC VULCANIZAT PE BAZĂ  
DE CAUCIUC SILICONIC RANFORSAT CU NANOPARTICULE  
DE MMT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compound polimeric vulcanizat, utilizat pentru fabricarea unor produse specifice domeniilor alimentar și farmaceutic. Compoundul conform invenției este constituit, în părți în greutate, din 100 părți cauciuc siliconic, 4...5 părți stearină, 1...3 părți oxid de zinc microparticule, 1...7 părți agent de ranforsare de tip montmorilonit nanoparticule, 10 părți carbonat de calciu, 5...7 părți agent de reticulare de tip peroxid de

dicumil pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, având următoarele caracteristici fizico-mecanice: duritate 61...73 Sh\*A, elasticitate 12...14%, rezistență la rupere 3,2...3,6 N/mmp, rezistență la sfâșiere 17...23 N/mm.

Revendicări: 3



## COMPOUND POLIMERIC VULCANIZAT PE BAZA DE CAUCIUC SILICONIC RANFORSAT CU NANOPARTICULE DE MMT

Invenția se referă la un compound polimeric vulcanizat pe bază de elastomer siliconic (cauciuc siliconic) ranforsat cu nanoparticule de argilă stratificată modificată chimic – montmorilonit (MMT), șarjat cu cretă ( $\text{CaCO}_3$ ), în prezența agentului de reticulare – peroxid de dicumil (Perkadox 14-40B pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, PD).

Compoundul polimeric, pe bază de cauciuc siliconic, plastifiant, șarjă, nanopulberi și agent de reticulare este destinat realizării unor produse pentru industria alimentară, farmaceutică și bunuri de larg consum, cum ar fi: branțuri, dopuri pentru medicamente (antibiotice), jucării, pipete, etc.

La nivel mondial există necesitatea dezvoltării de noi materiale avansate, pe bază de elastomeri siliconici (cauciuc siliconic), ranforsate cu nanoparticule, cu proprietăți performante. Procesul de vulcanizare ca etapă principală are un impact major asupra proprietăților finale ale produselor, inclusiv stabilirea cantității optime de agent de ranforsare de ordin nanometric și agent de reticulare utilizat (peroxizi – specifici domeniului alimentar, farmaceutic). Agenții de ranforsare de dimensiuni nano au rol antibacterian, antiseptic și antifungic, dar și de inițializare proces de vulcanizare, și totodată îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice și chimice, în special elasticitatea, rezistența la rupere, rezistența la agenți chimici agresivi și de mediu specifici etc.

Vulcanizatele obținute din cauciuc siliconic datorită proprietății de rezistență la temperaturi înalte, peste  $+315^\circ\text{C}$ , proprietate impusă de operația de sterilizare, sunt specifice produselor utilizate în industria alimentară, farmaceutică, dar și a bunurilor de larg consum.

În articolul publicat de către Petr Hron, în revista Polymer International, vol. 2, issue 9, pp. 1531-1539, anul 2003, “Hydrophilisation of silicone rubber for medical application”, este demonstrat faptul că elastomerul siliconic - cauciucul siliconic este unul din polimerii utilizați pentru prepararea implanturilor medicale, iar proprietățile și metodele de evaluare ale acestuia sunt folosite cu precădere în aplicații medicale, și nu numai. O atenție deosebită este acordată procesului de preparare a materialelor compozite din cauciuc siliconic și posibilitatea hidrofiliizării acestuia.

În articolul publicat de către Arezou Mashak, din revista Silicon Chemistry, vol. 3, issue 6, pp. 295-301, 2008, “In vitro drug release from silicone rubber-polyacrylamide composite”, au fost investigate proprietățile fizico-mecanice și comportamentul de eliberare a medicamentului in vitro a materialelor compozite. În materialele compozite pe bază de cauciuc siliconic/poliacrilamidă (PAAm) reticulată sunt introduse particule de hidrogel pentru a spori capacitatea hidrofilă și pentru a îmbunătăți capacitatea de eliberare a medicamentului din matricea de cauciuc siliconic. Compozitele au fost obținute prin prese de formare prin metoda compresiei și vulcanizate în metode de vulcanizare termice și  $\gamma$ -iradiere. Rezultatele au indicat caracterul hidrofil al cauciucului siliconic care este mai pronunțat cu creșterea cantității de poli(acril)amidă (PAAm) și s-a observat un efect semnificativ asupra profilelor de eliberare a medicamentelor. Metoda de vulcanizare prin  $\gamma$ -iradiere îmbunătățește proprietățile mecanice ale materialelor compozite și afectează profilul de eliberare a medicamentelor.

În articolul “Characteristics of silicone rubber blends”, autor Maria Daniela Stelecu, publicat în revista Leather and Footwear Journal, vol. 10, issue 3, anul 2010, pp. 51-58, au fost analizate caracteristicile unor amestecuri pe bază de cauciuc siliconic ce au fost reticulate cu peroxid de benzoil (sisteme de reticulare pe bază de peroxid de benzoil, inclusiv peroxid în prezența coagentului trietilcianurat) și toluen. Amestecurile obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-mecanic, al caracteristicilor reologice, fracție de gel și densitate de reticulare. Probele au fost obținute prin tehnica amestecării pe un valț

electric prevăzut cu sistem de răcire, iar plăcile pentru caracterizările fizico-mecanice s-au obținut pe o presă hidraulică la temperaturi și presiuni prestabilite. Din analizele efectuate se observă că pe măsură ce scade cantitatea de peroxid introdusă are loc o scădere a gradului de gonflare G, a cantității de polimer solubil în toluen, iar prin utilizarea coagentului trietilcianurat se observă o scădere a fracției de polimer solubil în toluen, dar și o creștere a densității de reticulare. În urma acestor caracterizări s-a constatat că aceste tipuri de cauciucuri siliconice pot avea aplicații în industria constructoare de mașini, industria textilă, medicina, etc.

Brevetul US 8 962 772 B2, (2015), (Antimicrobial surface modified silicone rubber and method of preparation thereof, autori: Xin Ding, James L. Hedrich, Chuan Yang, Yi Yan Yang) se referă la siliconi cu suprafețe modificate cu proprietăți antimicrobiene și la metodele de preparare ale acestora și mai specific, materiale siliconice pentru catetere ce au suprafața stratificată și proprietăți antimicrobiene și de autocuratare. Cauciucul silioconic este utilizat la scară largă ca material pentru obținerea cateterelor datorită flexibilității sale, toxicității reduse etc. Dar cu toate acestea microbi precum *S. aureus*, *Streptococcus salivarius* (*S. salivarius*), *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*) și *Candida albicans* (*C. albicans*) aderă la suprafața acestor materiale și conduc la apariția infecțiilor, ceea ce a impus măsuri de modificare a suprafeței pentru a rezolva această problemă. Astfel că tiol-metoxi(polyetilen-glycol) (mPEG-SH) a fost grefat pe un substrat de acoperire de polidopamină, iar aceste suprafețe modificate, prezintă proprietăți de curatare. Poly(etilen-glicolul) (PEG) sau acoperiri pe bază de PEG prezintă un interes ridicat în dezvoltarea suprafețelor antivegetative.

Autorii Nițuică Mihaela, Alexandrescu Laurenția, Stelescu Maria Daniela, Sonmez Maria, Georgescu Mihai au depus o cerere de brevet numărul A/00770/31.10.2016, cu titlul "Compozit polimeric antibacterian pe bază de cauciuc siliconic și nanoparticule de ZnO și TiO<sub>2</sub>". Avantajul prezentului brevet față de cel depus în anul 2016 este că s-a folosit ca agent de ranforsare un singur tip de nanoparticule - montmorilonit (argilă stratificată modificată chimic), conducând astfel la un preț de cost scăzut al produsului finit, și au fost efectuate și caracterizări biologice pe următoarele tulpini: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25992, *Pseudomonas (P.) aeruginosa* 25853 și *Candida albicans* ATCC 10231, provenite de la American Type Culture Collection (ATCC, US) conservate pe mediu cu glicerol ce au fost însămânțate pe mediu agarizat Geloză nutritivă și respectiv Sabouraud cu cloramfenicol (pentru *Candida*) pentru a obține culturi de 24h. Eșantioanele sterilizate au fost plasate în plăci cu șase godeuri (Nunc) cu 2 ml bulion (respectiv Sabouraud) și 200 μl suspensie microbiană cu densitatea 0,5 McFarland (1,5 x 10<sup>8</sup> UFC/mL) pentru bacterii și respectiv 1McFarland pentru fungi (3 x 10<sup>8</sup> UFC/ml). După incubare 24 de ore la 37°C materialele colonizate au fost spălate cu apă distilată sterilă pentru îndepărtarea microorganismelor neaderate și introduse în tuburi Eppendorf cu 1 ml ser fiziologic steril (AFS), sonicate 15 secunde la putere maximă și apoi vortexate 15 secunde la 3000 rotații/min. Din suspensia recuperată în AFS s-au realizat diluții zecimale care au fost însămânțate în triplicat (câte 3 replici a câte 10 μl) pe mediu Geloză nutritivă (respectiv Sabouraud cu cloramfenicol) pentru calcularea numărului de UFC (unități formatoare de colonii)/ml.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui compound polimeric vulcanizat pe bază de cauciuc siliconic, șarjat cu CaCO<sub>3</sub> (cretă), plastifiant (stearină), ranforsat cu nanopulberi de argilă stratificată modificată chimic – montmorilonit (MMT), în prezența agentului de vulcanizare – peroxid de dicumil (Percadox 14-40B pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, PD), prelucrat prin tehnica amestecării pe un valț electric, testat apoi din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pentru presare în presa electrică (în matrițe specifice) la

timi, temperaturi și presiuni controlate, pentru obținerea de produse cu caracteristici necesare utilizării în domenii specifice, precum cel farmaceutic, alimentar, dar și bunuri de larg consum,

Agenții de ranforsare de ordin nanometric sunt introduși în compoziția compoundului polimeric pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice. Dispersarea omogenă a nanoparticulelor în masa nanocompoundului este de importanță fundamentală având un rol determinant în influențarea proprietăților mecanice.

Nanoparticulele selecționate pentru prezenta invenție au fost nanoparticule de tip montmorilonit (argilă stratificată modificată chimic), ce sunt formate din plachete paralele de unități tetraedrice de oxid de siliciu și unități octaedrice de oxid de aluminiu, ce sunt strâns legate între ele prin forțe electrostatice. Structura montmorilonitului este de tip "sandwich", iar suprafața activă este de 700-800 mm<sup>2</sup>/g. Cristalul de montmorilonit este în întregime pozitiv, iar fețele exterioare ale lamelelor și marginilor acestora sunt încărcate negativ.

Procedeul de obținere a compoundului polimeric vulcanizat pe bază de cauciuc siliconic, stearină, oxid de zinc (microparticule), cretă (CaCO<sub>3</sub>), ranforsat cu nanoparticule de MMT și agenți de reticulare, cuprinde următoarele operații: caracterizarea materiilor prime utilizate, dozarea acestora, executarea compoundului polimeric pe valțul electric fără încălzire, testare reologică pentru stabilirea timpului optim de vulcanizare, formarea de plăci prin presare în matrițe de formare în presa electrică prin metoda compresiei între platanele acesteia, pentru caracterizare fizico-mecanică, chimică și morfo-structurală. Produsele obținute în urma amestecării pe valțul electric este sub formă de foi de diferite dimensiuni și cu grosimea de 3-5 mm.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, **prin aceea că** sunt compounduri polimerice pe bază de cauciuc siliconic (elastomer siliconic), plastifiant - stearină, microparticule de oxid de zinc (ZnO), șarjă - cretă (CaCO<sub>3</sub>), ranforsat cu nanoparticule de montmorilonit (MMT), în prezența agenților de reticulare - peroxid de dicumil (PD), realizat prin compoundare pe un valț electric și prelucrabile prin metoda compresiei între platanele unei prese electrice în matrițe de formare, pentru realizare de produse utilizate în industria alimentară, farmaceutică, dar și de bunuri de larg consum.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compound polimeric cauciuc siliconic-stearină/microparticulă de ZnO/șarjă (CaCO<sub>3</sub>)/nanoparticule de MMT/agent de reticulare (PD - peroxid de dicumil, pe suport de silice și carbonat de calciu 40%).

#### **Exemplu:**

Se omogenizează pe un valț electric termoregrabil între rolele acestuia: 100 părți în greutate cauciuc siliconic, timp de 3-4 minute; 4-5 părți de stearină (plastifiant), continuându-se omogenizarea timp de 1 minut; se adaugă 1 până la 3 părți în greutate oxid de zinc microparticule, continuându-se omogenizarea timp de 1,5 minute până la înglobarea acestuia în amestec; 1 până la 7 părți în greutate agent de ranforsare de tip montmorilonit (argilă stratificată modificată chimic) și se amestecă timp de 2-3 minute pentru omogenizarea acestuia în compound; apoi se adaugă cretă (șarjă) 10 părți în greutate și se continuă amestecarea timp de 1,5-2 minute; se adaugă apoi agentul de reticulare, 5-7 părți în greutate peroxid de dicumil (PD - pe suport de silice și carbonat de calciu 40%), continuându-se compoundarea timp de maxim 2 minute până când amestecul devine omogen. Se continuă compoundarea până la obținerea produsului sub formă de foi de 3-5 mm grosime, din care se vor obține epruvete la dimensiunea de 150x150x2 mm prin presare în matriță prin metoda compresiei între platanele acesteia, pentru testările fizico-mecanice, chimice, biologice și morfo-structurale. Parametrii optimi pentru obținerea epruvetelor prin presare sunt următorii: temperatura platanelor - 165<sup>0</sup>C; timp de presare - 3 minute; timp de răcire - 10 minute (răcire cu apă); presiune - 300 kN. Epruvetele obținute se lasă timp de 24 de ore la temperatura camerei înainte de a fi supuse caracterizărilor mai sus menționate.

AA

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate: 61-73 Sh°A; elasticitate: 12-14 %; rezistența la rupere: 3,2-3,6 N/mm<sup>2</sup>; alungirea la rupere: 260-500%; alungirea remanentă: 16-36%; rezistența la sfâșiere: 17-23 N/mm.

În urma caracterizărilor biologice rezultatele au arătat că materialele tratate cu nanoparticule de montmorilonit au prezentat capacitate de inhibare a aderenței bacteriene *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*, pe suprafața epruvetelor testate, excepția fiind *E. Coli*, (raportat la proba martor - ce nu conține nanoparticule). Efectul a fost dependent de tulpinile bacteriene și de asemenea de concentrația nanoparticulelor de montmorilonit. Epruvetele ce conțin 2 părți în greutate nanoparticule s-au dovedit a fi mai eficiente împotriva bacteriilor gram pozitive - *S. aureus*, cele ce conțin 7 părți în greutate nanoparticule au prezentat o capacitate antiaderentă în cazul tulpinilor gram negative *P. aeruginosa*, iar cele cu 1 și 7 părți în greutate nanoparticule acționează asupra speciilor testate fungic - *C. albicans*.

**Revendicări:**

1. Compoundurile polimerice realizate conform invenției **caracterizate prin aceea că**, sunt alcătuite din compound polimeric pe bază de cauciuc siliconic, plastifiant – stearină, microparticule de oxid de zinc, șarjă – cretă, ranforsate cu particule de ordin nanometric de tip montmorilonit, în prezența agentului de reticulare – peroxid de dicumil, prelucrabile în produse finite prin presare prin metoda compresiei în matrițe de formare, destinate obținerii de produse pentru industria alimentară, farmaceutică, dar și de bunuri de larg consum.

2. Compoundurile polimerice sunt **caracterizate prin aceea că**, conform revendicării 1, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 100 părți în greutate cauciuc siliconic; 4-5 părți de stearină (plastifiant), 1 până la 3 părți în greutate oxid de zinc microparticule, 1 până la 7 părți în greutate agent de ranforsare de tip montmorilonit (argilă stratificată modificată chimic), cretă (șarjă) 10 părți în greutate, și 7,5 părți în greutate peroxid de dicumil ( PD - pe suport de silice și carbonat de calciu 40%).

3. Compoundurile polimerice vulcanizate sunt **caracterizate prin aceea că**, conform revendicărilor 1 și 2 sunt compoundate pe un valț electric fără încălzire, continuându-se compoundarea până se obțin foi cu diferite dimensiuni și grosimea cuprinsă între 3-5 mm, din care se obțin plăci prin formare în matriță prin metoda compresiei la temperaturi de 165<sup>0</sup>C, timp de presare 3 minute, timp de răcire 10 minute, presare la presiunea de 300 kN.