



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00259**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2021** BOPI nr. **3/2021**

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

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

(72) Inventatori:
• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
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:
**MIHAELA (VÎLSAN) NIȚUICĂ, MARIA
SONMEZ, LAURENȚIA ALEXANDRESCU,
MIHAI GEORGESCU, MARIA DANIELA
STELESCU, DANA GURĂU, AURELIA
MEGHEA, CARMEN CURUȚIU, LIA MARA
DIȚU, "CURED ANTIBACTERIAL
COMPOUND BASED ON SILICONE
RUBBER AND TiO₂ AND ZnO
NANOPARTICLES", ICAMS - 6th
INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS,
2016; CN 1943804 A**

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



RO 132870 B1

1 Invenția se referă la un compound polimeric vulcanizat pe bază de elastomer siliconic
2 (cauciuc siliconic - Elastosil R701/70-OH) ranforsat cu nanoparticule de argilă stratificată
3 modificată chimic - montmorilonit (MMT), șarjat cu cretă (CaCO_3), în prezența agentului de
4 reticulare - peroxid de dicumil (Perkadox 14-40B pe suport de silice și carbonat de calciu
5 40%, PD), dar și microparticule de oxid de zinc (cu rol antibacterian).

6 Compoundul polimeric, pe bază de cauciuc siliconic, plastifiant, șarjă, nanopulberi
7 și agent de reticulare este destinat realizării unor produse pentru industria alimentară, farma-
8 ceutică și bunuri de larg consum, cum ar fi: brânțuri, dopuri pentru medicamente (antibiotice),
9 jucării, pipete etc.

10 La nivel mondial există tendința de dezvoltare de noi materiale polimerice avansate,
11 pe bază de elastomeri siliconici (cauciuc siliconic), ranforsate cu nanoparticule, cu proprietăți
12 performante. Procesul de vulcanizare ca etapă principală are un impact major asupra pro-
13 prietăților finale ale produselor, inclusiv stabilirea cantității optime de agent de ranforsare de
14 ordin nanometric și agent de reticulare utilizat (peroxizi - specifici domeniului alimentar,
15 farmaceutic). Atât agenții de ranforsare de dimensiuni nanometrice, cât și cei microparticulă,
16 au rol antibacterian, antiseptic și antifungic, dar și de inițializare proces de vulcanizare, și
17 totodată îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice și chimice, în special elasticitatea, rezis-
18 tența la rupere, rezistența la agenți chimici agresivi și de mediu specifici etc.

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

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

29 În articolul publicat de către **Arezou Mashak, din revista *Silicon Chemistry*, vol.**
30 **3, issue 6, pp. 295-301, 2008, "*In vitro drug release from silicone rubber-***
31 ***polyacrylamide composite*"**, au fost investigate proprietățile fizico-mecanice și compor-
32 tamentul de eliberare a medicamentului *in vitro* a materialelor compozite. În materialele com-
33 pozite pe bază de cauciuc siliconic/poliacrilamidă (PAAm) reticulată sunt introduse particule
34 de hidrogel pentru a spori capacitatea hidrofilă și pentru a îmbunătăți capacitatea de
35 eliberare a medicamentului din matricea de cauciuc siliconic. Compozitele au fost obținute
36 prin prese de formare prin metoda compresiei și vulcanizate în metode de vulcanizare ter-
37 mice și γ -iradiere. Rezultatele au indicat caracterul hidrofil al cauciucului siliconic, care este
38 mai pronunțat cu creșterea cantității de poliacrilamidă (PAAm) și s-a observat un efect
39 semnificativ asupra profilelor de eliberare a medicamentelor. Metoda de vulcanizare prin γ -
40 iradiere îmbunătățește proprietățile mecanice ale materialelor compozite și afectează profilul
41 de eliberare a medicamentelor.

42 În articolul "***Characteristics of silicone rubber blends***", autor **Maria Daniela**
43 **Stelecu, publicat în revista *Leather and Footwear Journal*, vol. 10, issue 3, anul 2010,**
44 **pp. 51-58**, au fost analizate caracteristicile unor amestecuri pe bază de cauciuc siliconic ce
45 au fost reticulate cu peroxid de benzoil (sisteme de reticulare pe bază de peroxid de benzoil,
46 inclusiv peroxid în prezența coagentului trietilcianurat) și toluen. Amestecurile obținute au fost
47 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 trietilcia-nurat 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 sili-conice pot avea aplicații în industria constructoare de mașini, industria textilă, medicină etc.

Brevetul **US 8962772 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 autocurățare. 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(polyeti-len-glycol) (mPEG-SH) a fost grefat pe un substrat de acoperire de polidopamină, iar aceste suprafețe modificate, prezintă proprietăți de curățare. Poly(etilen-glicolul) (PEG) sau acoperiri pe bază de PEG prezintă un interes ridicat în dezvoltarea suprafețelor anti vegetative.

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 TiO₂".** 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 24 h. Eșantioanele sterilizate au fost plasate în plăci cu șase godeuri (Nunc) cu 2 ml bulion (respectiv Sabouraud) și 200 μl suspensie microbială cu densitatea 0,5 McFarland ($1,5 \times 10^8$ UFC/mL) pentru bacterii și respectiv 1 McFarland pentru fungi (3×10^8 UFC/ml). După incubare 24 h 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 sec la putere maximă și apoi vortexate 15 sec la 3000 rot/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 invenția constă în realizarea unui amestec polimeric pe bază de cauciuc siliconic pentru obținerea unor produse cu anumite caract-eristici necesare utilizării în domenii specifice precum cel farmaceutic.

Compoundul polimeric vulcanizat pe bază de elastomer siliconic ranforsat cu nano-particule de argilă, conform invenției, este constituit din 100 părți cauciuc siliconic, 4 părți de stearină, 3 părți oxid de zinc microparticule, 1...7 părți agent de ranforsare sub formă de

RO 132870 B1

1 nanoparticule de argilă de tip montmorilonit, 10 părți cretă și 5...7 părți peroxid de dicumil,
părțile fiind exprimate în greutate. Acesta are următoarele caracteristici: duritate de
3 61...73 Sh°A; elasticitate de 12...14%; rezistența la rupere de 3,2...3,6 N/mm², alungire la
rupere de 260...500%, alungire remanentă de 16...36% și rezistență la sfâșiere de
5 17...23 N/mm.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

7 - protecția factorului uman prin scăderea toxicității mediului de lucru;
- produse finite non toxice destinate industriilor alimentară, farmaceutică, bunuri de
9 larg consum;

- îmbunătățirea unor proprietăți cum ar fi cele fizico-mecanice (elasticitate, rezistență
11 la rupere, rezistență la sfâșiere etc), de prelucrabilitate, capacitate de inhibare a aderenței
bacteriene față de *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*;

13 - reducerea poluării și protecția mediului înconjurător prin transformarea deșeurilor,
prin diferite metode de prelucrare în noi produse cu valoare adăugată.

15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui compound
polimeric vulcanizat pe bază de cauciuc siliconic (Elastosil R701-70-OH), șarjat cu CaCO₃
17 (cretă), plastifiant (stearină), ranforsat cu nanopulberi de argilă stratificată modificată chimic -
montmorilonit (MMT), în prezența agentului de vulcanizare - peroxid de dicumil (Percadox
19 14-40B pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, PD) și oxid de zinc microparticule,
prelucrat prin tehnica amestecării pe un valț electric, testat apoi din punct de vedere reologic
21 pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pentru presare în presa electrică (în matrițe
specifice), la timpi, temperaturi și presiuni controlate, pentru obținerea de produse cu
23 caracteristici necesare utilizării în domenii specifice, precum cel farmaceutic, alimentar, dar
și bunuri de larg consum.

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

29 Nanoparticulele selecționate pentru prezenta invenție au fost nanoparticule de tip
montmorilonit (argilă stratificată modificată chimic), ce sunt formate din plachete paralele de
31 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",
33 iar suprafața activă este de 700-800 mm/g. Cristalul de montmorilonit este în întregime
pozitiv, iar fețele exterioare ale lamelor și marginilor acestora sunt încărcate negativ.

35 Procedul de obținere a compoundului polimeric vulcanizat pe bază de cauciuc
siliconic, stearină, oxid de zinc (microparticule), cretă (CaCO₃), ranforsat cu nanoparticule
37 de MMT și agenți de reticulare, cuprinde următoarele operații: caracterizarea materiilor prime
utilizate, dozarea acestora, executarea compoundului polimeric pe valțul electric fără
39 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
41 acesteia, pentru caracterizare fizico-mecanică, chimică și morfo-structurală. Produsele
obținute în urma amestecării pe valțul electric sunt sub formă de foi de diferite dimensiuni și
43 cu grosimea de 3-5 mm.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că sunt
45 compounduri polimerice pe bază de cauciuc siliconic (elastomer siliconic), plastifiant -
stearină, microparticule de oxid de zinc (ZnO), șarjă - cretă (CaCO₃), ranforsat cu nanopar-
47 ticule de montmorilonit (MMT), în prezența agenților de reticulare - peroxid de dicumil (PD),

RO 132870 B1

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. 1
3

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compound polimeric cauciuc siliconic-stearină/microparticulă de ZnO/șarjă (CaCO_3)/nanoparticule de MMT/agent de reticulare (PD - peroxid de dicumil, pe suport de silice și carbonat de calciu 40%). 5

Exemplu 7

Materia primă folosită are următoarele caracteristici:

- cauciucul siliconic utilizat este Elastosil R701/70-OH: polidimetilsiloxan cu grupări vinil, cu vâscozitate dinamică de peste 9.000.000 mPa x s și cu o densitate de 1,32 g/cm³; 9

- stearina este sub formă de fulgi de culoare albă cu umiditate de maximum 0,5%; 11

- oxid de zinc activ precipitat 93-95% sub formă de pulbere albă cu o densitate de 5,5 g/cm³ și o suprafață specifică de 45-55 m²/g; 13

- creta, precipitat sub formă de pulbere albă cu o masă moleculară de 100,09;

- Percadox 14-40 B pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, cu o densitate de 1,65 g/cm³, pH 7 și greutate de 39-41%; 15

- montmorilonit cu suprafață modificată, cu conținut de 0,5...5% în greutate amino-propiltriectoxisilan și 15...35% în greutate de octadecilamină. 17

Se omogenizează pe valț electric termoregrabil între rolele acestuia: 100 părți în greutate cauciuc siliconic, timp de 4 min; 4 părți de stearină - plastifiant, continuându-se omogenizarea timp de 1 min. În continuare, se adaugă 3 părți în greutate oxid de zinc micro- 19

particule, continuându-se omogenizarea timp de 1,5 min până la înglobarea acestuia în amestec. Se adaugă în amestecul format, 1 până la 7 părți în greutate agent de ranforsare 21

de tip montmorilonit - argilă stratificată modificată chimic și se amestecă timp de 2-3 min pentru omogenizarea acestuia în compound. Apoi se adaugă cretă șarjă - 10 părți în greutate 23

și se continuă amestecarea timp de 1,5-2 min; se adaugă apoi agentul de reticulare, 5-7 părți în greutate peroxid de dicumil - PD pe suport de silice și carbonat de calciu 40%, con- 25

tinuându-se compoundarea timp de maximum 2 min până când amestecul devine omogen. Se continuă compoundarea până la obținerea produsului sub forma unei foi de 3-5 mm 29

grosime, din care s-au obținut epruvete la dimensiunea de 150 x 150 x 2 mm prin presare în matriță, prin metoda compresiei între platanele acesteia, pentru testările fizico-mecanice, 31

chimice, biologice și morfo-structurale. Parametrii optimi pentru obținerea epruvetelor prin presare sunt temperatura platanelor - 165°C; timp de presare - 3 min; timp de răcire - 10 min; 33

presiune - 300 kN. Epruvetele obținute se lasă timp de 24 h la temperatura camerei înainte de a fi supuse caracterizărilor mai sus menționate. 35

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate: 61-73 Sh°A; elasticitate: 12-14%; rezistența la rupere: 3,2-3,6 N/mm²; alungirea la rupere: 260-500%; alungirea 37

remanentă: 16-36%; rezistența la sfâșiere: 17-23 N/mm. 39

În urma caracterizărilor biologice rezultatele au arătat că materialele tratate cu nanoparticule de montmorilonit au prezentat capacitate de inhibare a aderenței bacteriene 39

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 41

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 43

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 45

în greutate nanoparticule acționează asupra speciilor testate fungic - *C. albicans*. 47

RO 132870 B1

Revendicări

1

3

1. Compound polimeric vulcanizat pe bază de elastomer siliconic ranforsat cu nanoparticule de argilă, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 100 părți cauciuc siliconic, 4 părți de stearină, 3 părți oxid de zinc microparticule, 1...7 părți agent de ranforsare sub formă de nanoparticule de argilă de tip montmorilonit, 10 părți cretă și 5...7 părți peroxid de dicumil, părțile fiind exprimate în greutate.

5

7

9

2. Compound polimeric vulcanizat definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele caracteristici: duritate de 61...73 Sh°A; elasticitate de 12...14%; rezistența la rupere de 3,2...3,6 N/mm², alungire la rupere de 260...500%, alungire remanentă de 16...36% și rezistență la sfâșiere de 17...23 N/mm.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 136/2021