



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00434**

(22) Data de depozit: **15/06/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2019 BOPI nr. **12/2019**

(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:
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, 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;**
• **STELESCU DANIELA MARIA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC FLEXIBIL NANOSTRUCTURAT
PE BAZĂ DE PVC ȘI NANOPARTICULE DE ZnO
FUNCȚIONALIZATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric flexibil antibacterian. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că într-un extruder-granulator cu dublu șneac se introduc în buncărul de amestecare 40...60 părți în greutate policlorură de vinil fulgi, 40...60 părți plastifiant diizononilftalat, 1...2 părți stabilizator stearat de calciu, 1...2 părți antioxidant și 0,1...7 părți nanoparticule de oxid de zinc funcționalizate cu polidimetilsiloxan,

raportat la 100 părți polimer, se pornește amestecarea cu o turație de 150...200 rot/min, și temperatură de 178°C, rezultând un compozit polimeric sub formă de granule cilindrice având o duritate de 47...56° Sh A, o rezistență la rupere 4,5...5,8 N/mm³, și un efect de inhibiție major la controlul activității antimicrobiene.

Revendicări: 2



COMPOZIT POLIMERIC FLEXIBIL NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ DE PVC ȘI NANOPARTICULE DE ZnO FUNCȚIONALIZATE

Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2018 00434
Data depozit	15-06-2018

Invenția se referă la un compozit polimeric flexibil antibacterian pe bază de policlorura de vinil, plastifiat 60% cu diizoonilftalat, antioxidant, stabilizator și nanoparticule de ZnO funcționalizate cu polidimetilsiloxan, destinat industriilor din domeniul alimentar, medical și bunuri de larg consum.

Compozitul polimeric rigid antibacterian se utilizează pentru fabricarea, prin tehnici de extrudare prin topire, prelucrate prin termoformare, injecție, extrudare-sufare, presare de produse pentru uz medical și alimentar, cum ar fi furtunuri de diverse diametre, manși, încălțăminte, chedere, garnituri, produse polimerice din componenta utilajelor folosite în industria alimentară etc.

Aceste produse vor avea caracteristici de rezistență microbiană, uzura sub 200 mm³, rezistență la temperaturi de -40 - +200°C, rezistență la sterilizare și flexiuni etc.

Rezistența la antibiotice a bacteriilor a crescut rapid în ultimele decenii, în special în mediul spitalicesc. Dintre infecțiile dobândite în spital, infecțiile legate de dispozitivele medicale (MDI) au fost recunoscute ca fiind una dintre problemele în creștere rapidă și semnificativă, în special pentru unele dispozitive permanente care intră în contact intim cu interiorul corpului uman. Colonizarea bacteriană a dispozitivului medical nu numai că precede infecția, dar poate, de asemenea, să afecteze în mod negativ funcția unui dispozitiv. Materialele polimerice pentru aplicații medicale au o istorie îndelungată, conducând la faptul că în prezent mai mult de 50% din toate dispozitivele medicale sunt fabricate din polimeri. Polimerii utilizați sunt în principal polietilena, polipropilena, policlorura de vinil, poliester sau policarbonat. Toți acești polimeri au în comun faptul că majoritatea modificărilor de suprafață și/sau volum sunt necesare pentru a îndeplini proprietăți deosebite. Policlorura de polivinil (PVC) este, unul dintre cele mai utilizate tipuri de polimeri (40% din materialele polimerice dedicate) pentru aplicații biomedicale și alimentare. PVC-ul de calitate medicală și alimentară a fost selectat ca polimer reprezentativ pentru matricea sistemelor de compozite antimicrobiene. Deși s-au depus multe eforturi pentru a înlocui PVC-ul în aplicațiile medicale, el rămâne cel mai utilizat polimer în fabricarea dispozitivelor medicale. Aplicațiile din PVC includ pungile și tuburile de sânge, recipientele și componentele intravenoase, echipamentele de dializă, mastile de inhalare pentru manși de examinare etc. Materiale polimerice pe bază de PVC sunt supuse cercetării continue pentru realizarea de noi modificări și îmbunătățiri.

CN103289234A - Production method for nano antimicrobial silylated polyurethane (SPU)

shoe sole, prezintă o metodă de realizare a unei tălpi de încălțăminte de tip pantofi silanoid antimicrobian (SPU). Metoda de fabricare cuprinde următoarele etape ale: (1) preparării unui material SPU prin spumare de clorură de polivinil (PVC); (2) modificarea unui corp de pulbere antimicrobian TiO_2 , adăugarea corpului pulbere antimicrobiană modificată TiO_2 în rășină SPU pentru rafinare pentru a prepara loturi principale antimicrobiene cu concentrație ridicată; (3) amestecarea uniformă a loturilor principale antimicrobiene și a rășinii și uscarea amestecului într-un cuptor de uscare; și (4) realizarea turnării prin injecție pentru obținerea unui produs SPU. Metoda de producție are efectele benefice pe care (1) TiO_2 are un nivel scăzut de toxicitate, ridicat în siguranță și ridicat în antibioză, are un efect antibiotic instant și nu are nici o stimulare împotriva pielii; (2) agentul antibiotic TiO_2 funcționează sub acțiunea fotocatalizei, are efect antibacterian, al căror efect antibacterian este redus odată cu consumul agentului antibacterian și are o proprietate antibacteriană durabilă; și (3) agentul antibiotic TiO_2 are caracteristica antibacteriană cu spectru larg și are un efect extrem de bun de inhibare și sterilizare împotriva diferitelor bacterii patogene convenționale. Materialul se realizează printr-o tehnologie greoaie și costisitoare, utilizează mai multe tipuri de elastomeri incompatibili, fără să precizeze dacă se utilizează o metodă de compatibilizare a acestora și materialele scumpe.

CN 201510657292 - High-resilience antibacterial medical polyvinyl chloride (PVC) plastic and preparation method thereof, se referă la un material plastic pe baza de clorură de polivinil (PVC)

rezistent la antibiotice și la metoda de preparare a acestuia. Materialul plastic antibacterian din PVC cu rezistență ridicată cuprinde, în greutate, 100 părți rășină PVC cu greutate moleculară ultra-ridicată, 40-80 părți plastifiant, 10-60 părți elastomer, 5-20 părți plastifiant auxiliar și 0,5 -5 părți stabilizator. Invenția se referă la un material pe baza de PVC rezistent la microbi, care are proprietăți fizice bune, performanțe chimice și proprietăți biologice ce satisface cerințele GB15593-1995. Totodată se prezintă și metoda de preparare a acestui material. Materialul polimeric din PVC are proprietăți bacteriene, scurtează perioada și îmbunătățește eficiența dezinfecției. Compoziția polimerică prezentată de inventatori conține nanoparticule de argint 6-8%, care deși au proprietăți antimicrobiene se oxidează în timp, iar materialul se degradează. Materialul nu este rigid, este plastifiat în proporție de 40-80% cu dioctilftalat, plastifiant care nu este acceptat de directivele UE.

US20080194736A1 - PVC nanocomposite manufacturing technology and applications, se referă la un procedeu și la un produs de formare a nanocompozitelor polimerice (în special PVC) cu o varietate de nanoșarje. Prezenta invenție se referă la o metodă pentru formarea unui nanocompozit polimeric, care cuprinde amestecarea pulberii cu o compoziție care cuprinde rășină polimerică, un nanofiller și un agent de cuplare pentru un timp de staționare de aproximativ 4 până la aproximativ 8 minute pentru a forma un amestec uscat și extrudarea amestecului uscat printr-un proces de extrudare. În plus, prezenta

invenție se referă la un nanocompozit polimeric format printr-un procedeu care cuprinde amestecarea pulberii cu o rășină polimerică, un nanofiller și un agent de cuplare pentru un timp de reținere de aproximativ 4 până la aproximativ 8 minute pentru a forma un amestec uscat și extrudarea amestecului uscat într-un proces de extrudare pentru a realiza o dispersie omogenă de nanofiltre în matricea polimerică. Metoda nu este precisă, nu se prezintă parametrii de procesare, nu se precizează caracteristicile finale ale materialului, gradul de plastifiere și tipul de plastifiant.

CN106928569A - PVC flexible pipe with environmental protection prezintă o țeavă flexibilă din PVC cu protecție la mediu. Țeava flexibilă cu protecția mediului cuprinde următoarele componente în părți din greutate: 40-80 părți rășini PVC, 10-15 părți elastomer poliuretanic termoplastic, 10-20 părți acid stearic, 0,1-1,5 părți oxid de antimoniu, 4 -5 părți tinctură de iod, 2-4 părți pulbere de oțet de bambus, 0,4-0,6 părți pentahidrat de metasilicat de sodiu, 1-5 părți negru de fum, 10-20 părți policarbonat și 2-4 părți carbonat de calciu nanometric. În rășinile PVC se adaugă elastomerul poliuretanic termoplastic, plastifiantul, stabilizatorul de căldură, un agent antistatic și un agent de întărire a focului, rezistența la temperatură scăzută, flexibilitatea, performanța antistatică și rezistența la flacără a conductelor flexibile din PVC, iar compozitul din PVC țevile flexibile au avantajele unor proprietăți de combinare bune fără o îmbătrânire ușoară; și produsul poate fi aplicat la procesul de stocare și utilizare a uleiului, gazului sau lichidului la temperatură scăzută. Produsul oferă protecție a mediului nu antibacteriană.

WO2014155156 - Antibacterial polymers and method for obtaining the same se referă la polimeri selectați dintre polipropilenă (PP), policarbonat (PC), acrilonitril-butadien-stiren (ABS), clorură de polivinil (PVC) și polietilen tereftalat (PET), nailon și polistiren cu proprietăți antibacteriene se obține prin adăugarea unei sări de zinc selectate dintre: PCA zinc (sarea de zinc a acidului carboxilic pirolidon), oxid de zinc, hidroxid de zinc, pirolidonă de zinc sau piritionă de zinc în timpul procesului de polimerizare a monomerilor. Polimerii antibacterieni din acest brevet sunt utilizați pentru prepararea produselor destinate să intre în contact cu pielea.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric nanostructurat pe bază de policlorigura de vinil și nanoparticule de oxid de zinc (ZnO) funcționalizate cu polidimetilsiloxan (PDMS), destinat industriilor din domeniul alimentar, medical și bunuri de larg consum, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șnecc și L/D-25 (lungime/diametru) și prelucrat în produse finite prin injecție în matrițe la temperatură și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul alimentar și medical, precum: rezistență la bacterii, rezistență la uzură sub 200 mm³, rezistență la temperaturi de -40 - +200°C, rezistență la sterilizare și flexiuni etc.

Compozitele sunt compounduri ale căror componente sunt polimeri sau copolimeri în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracteristicilor inițiale ale

24

polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistență la abraziune, agenți chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de elasticitate, rezistența la șoc, la tracțiune și sfâșiere etc.

Deși în ultimele decenii au fost sintetizați numeroși noi polimeri, unii cu proprietăți remarcabile, producerea lor pe scară industrială este restrânsă, atât datorită costului ridicat al monomerilor cât și dificultăților tehnologice ale proceselor de sinteză. Diversificarea producției de polimeri se face pe baza modificării prin diferite procedee (chimice, fizice sau fizico-chimice) a polimerilor de mare tonaj (poliamida, polietilena de joasă și înaltă densitate, polipropilena, policlorura de vinil, polistirenul). Obținerea de compozite ce au la bază unul sau mai mulți dintre acești polimeri este procedeul principal de obținere de noi materiale plastice cu proprietăți speciale.

Compozitele realizate în această invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice superioare față de materiile prime ca atare (policlorura de vinil) și compoundurile care nu conțin nanoparticule.

Materialele compozite polimerice sunt sisteme care constau din una sau mai multe faze discontinue, dispersate într-o fază continuă. Astfel, cel puțin două materiale diferite, care sunt complet nemiscibile, sunt amestecate pentru a forma un compozit. Faza continuă este denumită matrice și faza discontinuă poate fi un alt tip de elastomer sau un agent de umplere. De asemenea, sunt adăugați frecvent aditivi de tipul compatibilizatori, plastifianți, pigmenți, stabilizatori de temperatură și radiații UV, nanoparticule, în scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți. Tipul și geometria fazei discontinue conferă compozitului proprietăți optimizate, cum ar fi rezistență specifică mare, flexibilitate și antimicrobiană, duritate, etc.

Există diferite tipuri de nanoparticule care pot fi incorporate în matricea polimerică, selectate în funcție de proprietățile pe care le au și de aplicarea lor. ZnO a găsit diverse aplicații în viața de zi cu zi, cum ar fi industria cauciucului și a materialelor plastice, ambalarea de medicamente, cosmetice, dispozitive medicale, stomatologie și ortopedie, acoperiri antibacteriene, industria textilă etc. Este antibacterian și antifungic și este 1 din 5 compuși de zinc acceptați în prezent de către Administrația SUA pentru Alimente și Medicamente (21CFR182.8991). Activitatea antibacteriană a fost dovedită pe diferite tulpini bacteriene (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *E. coli*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteritidis*, *Salmonella typhimurium* etc. particulele au în mod normal un raport de suprafață/volum mai mare, ceea ce asigură o activitate antibacteriană mai eficientă.

Nanoparticulele ZnO au chiar activitate antibacteriană împotriva sporilor rezistente la temperaturi ridicate și la presiune ridicată. Industria de cauciuc este domeniul în care ZnO este utilizat intens datorită activității sale antibacteriene și antifungice. Rolul său este deosebit de important în ceea ce

privește protecția antimicrobiană și UV. Nanoparticulele de oxid de zinc sunt materiale cu inerție chimică ridicată, ceea ce le face greu compatibile cu multe matrici organice sau anorganice. Una din soluțiile ce se pot aplica pentru a diminua sau elimina acest dezavantaj este aceea de a le supune unei funcționalizări a suprafeței, caz în care adeziunea se îmbunătățește prin creșterea polarității suprafeței.

Funcționalizarea suprafeței nanoparticulelor de oxid de zinc în vederea activării ei reprezintă o metodă întrebuintată adesea pentru îmbunătățirea capacității de umectare și legarea prin interacții chimice cu nanoparticulele a matricilor utilizate în compozite.

Procedeele de obținere a compozitului cuprind operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe extruder-granulator, procesare în produse finite prin injecție în matrițe, caracterizare produse finite și ambalare. Noul produs realizat printr-o tehnologie simplă și eficientă propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unui compozit pe bază de policlorură de vinil, și nanoparticule de bioxid de titan nano funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomeri/nanoparticulă. Aceste molecule de ordin nanometric funcționalizate „*punțile moleculare*” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomeri sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului compoundat prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizate.

Produsul obținut este sub formă de granule cilindrice cu înălțime și diametru de cca. 2 mm, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico – mecanice și chimice se încadrează în cerințele impuse de domeniul industriilor din domeniul alimentar, medical și bunuri de larg consum.

Produsul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Rezistență la temperaturi ridicate (-40 - +200°C);
- Rezistența la acțiunea microbilor;
- Rezistență la flexiuni repetate, mai mult de 11000 cicluri;
- Durități mici, în scala A de durități;
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;
- Rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare datorită funcționalizării nanoparticulelor de oxid de zinc;
- Rezistență la uzură sub 200 mm³.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric nanostructurat pe bază de policlorură de vinil și nanoparticule de bioxid de titan funcționalizate:

Exemplu: Metoda de funcționalizare a suprafeței nanoparticulei de oxid de zinc s-a realizat utilizând o baie cu ultrasunete și agentul de funcționalizare polidimetilsiloxan-PDMS, astfel: o cantitate de 1g din

pulberea de ZnO a fost transvazată în tuburi de centrifugă din plastic, peste care s-au adăugat 10 mL de izopropanol (având rol de mediu de reacție/dispersie). Tuburile au fost introduse în baia cu ultrasunete, termostată în prealabil, la 40°C. După un timp de contact/amestecare a nanopulberilor cu izopropanolul de aproximativ 5 minute, în fiecare tub, se introduce cu ajutorul unei micropipete automate, 1 mL de PDMS și s-au lăsat să reacționeze, sub agitare, timp de 2h. După 2 h, tuburile de centrifugă au fost scoase din baia cu ultrasunete, lăsate la temperatura camerei, aproximativ 10-15 min. Nanoparticulele funcționalizate au fost filtrate și spălate cu alcool din abundență de 3 ori pentru eliminarea agentului de funcționalizare nereacționat, și uscate la temperatura de 80°C timp de aproximativ 4-6 h, urmată de mojarare și caracterizare. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șneac și L/D-25. Se introduc în buncărul de amestecare 60-40 părți în greutate policlorură de vinil fulgi, 40-60 părți plastifiant-diisonilftalat, 1-2 părți de stabilizator-stearat de calciu, 1-2 părți antioxidant-Irganox 1010 (pentaeritritol tetrakis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) și 0,1 până la 7 părți nanoparticule de oxid de zinc funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți polimer plastifiat.

Se pornește amestecarea cu o turație de 150-200 rotații/min. și temperatură de 178°C. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime răcite în curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi între ele. Plăcile pentru caracterizare fizico-mecanică se realizează în presă la temperatură de 165°C și presiune de 5 atm., preîncălzire 2 min., presare 5 min. și răcire 7 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 47-56⁰ Sh A; rezistență la rupere 4,5-5,8 N/mm²; densitate 1,05-1,10 g /cm³; uzură 180-195 mm², alungire la rupere, 420-500 %, efect de inhibiție major la controlul activității antimicrobiene.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 70°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu cele în stare normală, iar efectul antimicrobian se menține.

Din granule se procesează produse finite prin injecție în matrițe.

Revendicări

1. Compozit polimeric flexibil antimicrobian, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un amestec de 60-40 părți în greutate policlorură de vinil fulgi, 40-60 părți plastifiant-diisonoiltalat, 1-2 părți de stabilizator-stearat de calciu, 1-2 părți antioxidant-Irganox 1010 (pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) și 0,1 până la 7 părți nanoparticule de oxid de zinc funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți polimer plastifiat, realizat într-un extruder-granulator cu dublu șnec, corotație și L/D-25, la turație de 150-200 rotații/min și temperatură de 178°C.
2. Compozit polimeric flexibil antimicrobian, *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** datorită funcționalizării nanoparticulelor de oxid de zinc cu polidimetilsiloxan și a compoziției prezentate are prelucrabilitate și rezistență antibacteriană optimă pentru produsele din domeniile alimentară, medicală și bunuri de consum.