



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00435**

(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
CERCETARE 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 RIGID ANTIMICROBIAN ÎN MATRICE
DE PVC ȘI NANOPARTICULE DE TIO₂ FUNCȚIONALIZATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric rigid antimicrobian. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că, într-un extruder-granulator cu dublu șnec se introduc în buncărul de alimentare 90...99 părți policlorură de vinil fulgi, 1...10 părți plastifiant dipropilheptil, 1...2 părți stabilizator stearat de calciu, 1...2 părți antioxidant, și 0,1...7 părți nanoparticule de bioxid de titan funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți

polimer plastifiant, se pornește amestecarea cu o turație de 200...250 rotații/min și temperatură de 175°C, rezultând un compozit polimeric sub formă de granule, având o duritate de 95...100° Sh D, rezistență la rupere 24,6...29,8 N/mm² și un efect de inhibiție major la controlul activității antimicrobiene.

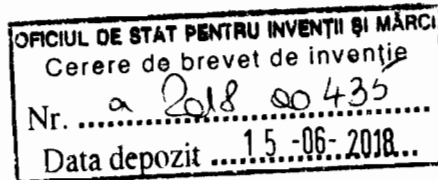
Revendicări: 2



21

COMPOZIT POLIMERIC RIGID ANTIMICROBIAN IN MATRICE DE PVC SI NANOPARTICULE DE TiO₂ FUNCTIONALIZATE

Descriere



Invenția se referă la un compozit polimeric rigid antibacterian pe bază de policlorura de vinil, plastifiat 20% cu dipropilheptilftalat, antioxidant, stabilizator și nanoparticule de TiO₂ 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-suflare, presare de produse pentru uz medical și alimentar, cum ar fi uși, ferestre, mobilier pentru spitale, flacoane pentru perfuzii, dopuri capace, pardoseli, containere de transport alimente neambalate, 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 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 manșuri de examinare

etc. Materiale polimerice pe baza pe PVC sunt supuse cercetarii continuu pentru realizarea de noi modificari si imbunatatiri.

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 cu o rezistență ridicată 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. Totodata se prezinta si metoda de preparare a acestui material. Materialul polimeric din PVC are proprietati bacteriene, scurtează perioada și îmbunătățește eficiența dezinfecției. Compoziția polimerică prezentată de inventatori conține nanoparticule de argint 6-8%, care desi au proprietati antimicrobiene se oxidează în timp, iar materialul se degradează. Materialul nu este rigid, este plastifiat in proportie de 40-80% cu dioctilftalat, plastifiant care nu este acceptat de directivele UE.

CN103980625B (20.04.2016) - A process for producing a composite material pvc antimicrobial, descrie o metodă de preparare a unui material compozit din PVC antibacterian, prima metodă în acid azotic, nitrat de zinc, titan de butil, cu agitare puternică, adăugarea lentă a unei cantități mici de apă și agitarea până când soluția apare transparentă, pentru a da o soluție A, în care s-a adăugat n-butanol și azotat de argint, protejat de lumină s-a agitat pentru a obține o soluție B; În al doilea rând, stearatul de sodiu, laurii sulfatul de sodiu, parafina dizolvată în apă, agitând pentru a obține o soluție C; ulterior, soluția C și soluția B au fost amestecate și au fost transferate într-un vas de reacție hidrotermic, temperatura de reacție și controlul timpului, pentru a obține o soluție D; apoi s-a expus soluția D, s-a filtrat și s-a uscat, pentru a obține compusul E compozit Nano TiO₂, ZnO și Ag; În cele din urmă, în anumite rășini PVC se adauga compusul E, o amestecare rapidă, pentru a prepara compozitele din PVC antimicrobiene. Prezenta invenție are proprietăți bune antibacteriene, este aplicată pe scară largă, poate fi utilizată în diferite domenii tuburi, plăci și alte jucării pentru copii. Procedeele este greoi, de lunga durata, iar prezența Ag conduce la degradare rapidă și schimbare de culoare.

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 piroolidon), oxid de zinc, hidroxid de zinc, piroolidonă de zinc sau piritonă 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 policlorura de vinil și nanoparticule bioxid de titan (TiO_2) 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 uzură sub 200 mm^3 , rezistență la temperaturi de $-40 - +200^\circ\text{C}$, rezistență la sterilizare 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 polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistentă 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.

Proprietățile nanocompoundurilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai datorită morfologiei la scară "nano" a acestui tip de material. În spațiul imediat vecin interfeței, configurația catenelor de polimer este diferită de cea a polimerului care nu conține nanoparticule, fapt care se manifestă prin proprietăți diferite ale polimerului nearmat față de polimerul sub forma de material nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiunile de la interfața polimer/nanoparticule și de aceea proprietățile de utilizare ale acestor materiale sunt cu mult superioare compoundurilor clasice, chiar la concentrație mică de nanoparticulă (în general se utilizează proporții de 1-7 %).

Nanocompozitele polimerice sunt considerate ca fiind o cale de stimulare pentru crearea unui nou tip de material cu proprietăți mult îmbunătățite, care combină avantajele polimerilor cu proprietățile nanoparticulelor. Materialele de ranforsare, de ordin nano, sunt așadar, elemente componente ale materialelor compozite, care au menirea să îmbunătățească proprietățile mecanice ale

acestora. Ele se prezintă sub forme și orientări diferite, în funcție de care se urmăresc aspectele: 1. creșterea caracteristicilor mecanice; 2. îmbunătățirea rezistenței termice; 3. compatibilitatea cu matricea compozitului; 4. adaptare bună la procedeele de prelucrare; 5. să fie ușoare; 6. să aibă un preț redus. În prezentul brevet, s-a utilizat pentru ranforsare nanoparticule de carbon funcționalizate. Nanoparticulele de carbon au proprietăți remarcabile, ce rezultă din orientarea preferențială a cristalelor, paralel cu axa fibrelor, și se referă la rigiditate și rezistență foarte mare în direcție longitudinală, asociate cu un coeficient foarte mic de dilatare liniară în aceeași direcție. Conductibilitatea electrică și termică a compozitului cu fibre de carbon depinde de gradul de grafitizare și de gradul de anizotropie. Nanoparticulele de carbon sunt obținute prin piroliza fibrelor organice.

Nanoparticulele de bioxid de titan 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 bioxid de titan în vederea activării ei reprezintă o metodă întrebuițată 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;
- Durități de la semi-rigid la rigid;
- 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 bioxid de titan;
- 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 bioxid de titan s-a realizat utilizând o baie cu ultrasunete și agentul de funcționalizare polidimetilsiloxan-PDMS, astfel: o cantitate de 1g din pulberea de TiO₂ 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 40⁰C. 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 80⁰C timp de aproximativ 4-6 h, urmată de mojarare și caracterizare. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șnecc și L/D-25. Se introduc în buncărul de amestecare 99-90 părți în greutate policlorură de vinil fulgi, 1-10 părți plastifiant-dipropilheptilftalat, 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 bioxid de titan funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți polimer plastifiat.

Se pornește amestecarea cu o turație de 200-250 rotații/min. și temperatură de 175⁰C. 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 165⁰C și presiune de 5 atm., preîncălzire 2 min., presare 5 min. și răcire 7 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 95-100⁰ Sh D; rezistență la rupere 24,6-29,8 N/mm²; densitate 1,13-1,14 g /cm³; efect de inhibiție major la controlul activității antimicrobiene.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 70⁰C) 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 rigid antimicrobian, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un amestec de 99-90 părți în greutate policlorură de vinil fulgi, 1-10 părți plastifiant-dipropilheptilftalat, 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 bioxid de titan 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 200-250 rotații/min și temperatură de 175°C.
2. Compozit polimeric rigid antimicrobian, *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** datorită funcționalizării nanoparticulelor de bioxid de titan cu polidimetilsiloxan și a compoziției prezentate are prelucrabilitate și rezistență antibacteriană optimă pentru produsele din domeniile alimentar, medical și bunuri de consum.