



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

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

(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:
• **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;**
• **STELESU DANIELA MARIA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**NAGAT M. K. ABDEL-GAWAD Ș.A.,
"EFFECT OF FUNCTIONALIZED TIO₂
NANOPARTICLES ON DIELECTRIC
PROPERTIES OF PVC
NANOCOMPOSITES USED IN
ELECTRICAL INSULATING CABLES",
MATERIALS SCIENCE EIGHTEENTH
INTERNATIONAL MIDDLE EAST POWER
SYSTEMS CONFERENCE (MEPCON) 2016;
CN 103289234 (A)**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC RIGID ANTIMICROBIAN ÎN MATRICE
DE PVC ȘI NANOPARTICULE DE TIO₂ FUNCȚIONALIZATE**



RO 133778 B1

1 Inventția se referă la un compozit polimeric rigid antibacterian pe bază de policlorura
de vinil, plastifiat 20% cu dipropilheptilftalat, antioxidant, stabilizator și nanoparticule de TiO_2
3 funcționalizate cu polidimetilsiloxan, destinat industriilor din domeniul alimentar, medical și
bunuri de larg consum. Compozitul polimeric rigid antibacterian se utilizează pentru fabrica-
5 rea, prin tehnici de extrudare prin topire, prelucrate prin termoformare, injecție, extrudare-
sufolare, presare de produse pentru uz medical și alimentar, cum ar fi uși, ferestre, mobilier
7 pentru spitale, flacoane pentru perfuzii, dopuri capace, pardoseli, containere de transport ali-
mente neambalate, produse polimerice din componența utilajelor folosite în industria
9 alimentară etc.

Aceste produse vor avea caracteristici de rezistență microbiană, uzura sub 200 mm^3 ,
11 rezistență la temperaturi de $-40\dots+200^\circ\text{C}$, rezistență la sterilizare etc.

Rezistența la antibiotice a bacteriilor a crescut rapid în ultimele decenii, în special în
13 mediul spitalicesc. Dintre infecțiile dobândite în spital, infecțiile legate de dispozitivele medi-
cale (MDI) au fost recunoscute ca fiind una dintre problemele în creștere rapidă și semnifi-
15 cativă, 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,
17 dar poate, de asemenea, să afecteze în mod negativ funcția unui dispozitiv. Materialele poli-
merice pentru aplicații medicale au o istorie îndelungată, conducând la faptul că în prezent
19 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
21 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
23 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
25 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
27 polimer în fabricarea dispozitivelor medicale. Aplicațiile din PVC includ pungile și tuburile de
sânge, recipientele și componentele intravenoase, echipamentele de dializă, măștile de
29 inhalare pentru mănuși de examinare etc. Materiale polimerice pe bază de PVC sunt supuse
cercetării continue pentru realizarea de noi modificări și îmbunătățiri.

31 **CN 201510657292** - *High-resilience antibacterial medical polyvinyl chloride (PVC)*
plastic and preparation method thereof, se referă la un material plastic pe bază de clorură
de polivinil (PVC) rezistent la antibiotice cu o rezistență ridicată și la metoda de preparare
33 a acestuia. Materialul plastic antibacterian din PVC cu rezistență ridicată cuprinde, în
greutate, 100 părți rășină PVC cu greutate moleculară ultra-ridică, 40-80 părți plastifiant,
35 10-60 părți elastomer, 5-20 părți plastifiant auxiliar și 0,5-5 părți stabilizator. Inventția se
referă la un material pe bază de PVC rezistent la microbi, care are proprietăți fizice bune,
37 performanțe chimice și proprietăți biologice ce satisface cerințele **GB 15593** - 1995. Totodată
se prezintă și metoda de preparare a acestui material. Materialul polimeric din PVC are
39 proprietăți bacteriene, scurtează perioada și îmbunătățește eficiența dezinfecției. Compoziția
polimerică prezentată de inventatori conține nanoparticule de argint 6-8%, care deși au
41 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
43 acceptat de directivele UE.

45 **CN 103980625 B** (20.04.2016) - *A process for producing a composite material pvc*
antimicrobial, descrie o metodă de preparare a unui material compozit din PVC antibacterian,
47 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

RO 133778 B1

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, lauril 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 adaugă 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. Procedeu este greoi, de lungă durată, iar prezența Ag conduce la degradare rapidă și schimbare de culoare.

WO 2014155156 - *Antibacterial polymers and method for obtaining the same*, se referă la polimeri selectați dintre polipropilenă (PP), policarbonat (PC), acrilonitril-butadienstiren (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.

În stadiul tehnicii se regăsește și articolul cu autor Nagat M. K. Abdel-Gawad ș.a., **Effect of Functionalized TiO₂ Nanoparticles on Dielectric Properties of PVC Nanocomposites Used in Electrical Insulating Cables** (Materials Science 2016 Eighteenth International Middle East Power Systems Conference (MEPCON)), articol în care se prezintă obținerea nanoparticulelor de TiO₂ funcționalizate și acțiunea acestora asupra proprietăților dielectrice ale unui compozit de PVC. De asemenea, și în documentul **CN103289234 (A)** - Production method for nano antimicrobial silylated polyurethane (SPU) shoe sole, se prezintă obținerea unor tălpi de pantofi cu acțiune prelungită antimicrobiană datorată particulelor de TiO₂ introduse în polimer.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric nanostructurat pe bază de policlorură de vinil și nanoparticule bioxid de titan (TiO₂) funcționalizate cu polidimetilsiloxan (PDMS), destinat industriilor din domeniul alimentar, medical și bunuri de larg consum, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șneac 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 mm³, rezistență la temperaturi de -40...+200°C, rezistență la sterilizare etc.

Compozitul polimeric rigid antimicrobian pe bază de policlorura de vinil și nanoparticule de TiO₂, conform invenției, este constituit din 90...99 părți policlorură de vinil fulgi, 1...10 părți plastifiant de tip dipropilheptilftalat, 1...2 părți stabilizator de tip stearat de calciu, 1...2 părți antioxidant de tip pentaeritrol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxfenil) propionat, și 0,1...7 părți nanoparticule de bioxid de titan funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți polimer plastifiant, părțile fiind exprimate în greutate, având o duritate de 95...100°Sh D și rezistență la rupere de 24,6...29,8 N/mm².

Compozitul 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;

RO 133778 B1

- 1 - rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;
2 - prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare datorită funcționalizării
3 nanoparticulelor de bioxid de titan;
4 - rezistență la uzură sub 200 m³.

5 Compozitele sunt compounduri ale căror componente sunt polimeri sau copolimeri
6 în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracte-
7 risticilor inițiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de
8 compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistență la abraziune,
9 agenți chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de
10 elasticitate, rezistența la șoc, la tracțiune și sfâșiere etc.

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

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

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

30 Nanocompozitele polimerice sunt considerate ca fiind o cale de stimulare pentru
31 crearea unui nou tip de material cu proprietăți mult îmbunătățite, care combină avantajele
32 polimerilor cu proprietățile nanoparticulelor. Materialele de ranforsare, de ordin nano, sunt
33 așadar, elemente componente ale materialelor compozite, care au menirea să îmbună-
34 tățească proprietățile mecanice ale acestora. Ele se prezintă sub forme și orientări diferite,
35 în funcție de care se urmăresc aspectele: 1. creșterea caracteristicilor mecanice; 2. îmbună-
36 tățirea rezistenței termice; 3. compatibilitatea cu matricea compozitului; 4. adaptare bună la
37 procedeele de prelucrare; 5. să fie ușoare; 6. să aibă un preț redus. În prezentul brevet, s-a
38 utilizat pentru ranforsare nanoparticule de carbon funcționalizate. Nanoparticulele de carbon
39 au proprietăți remarcabile, ce rezultă din orientarea preferențială a cristalelor, paralel cu axa
40 fibrelor, și se referă la rigiditate și rezistență foarte mare în direcție longitudinală, asociate
41 cu un coeficient foarte mic de dilatare liniară în aceeași direcție. Conductibilitatea electrică
42 și termică a compozitului cu fibre de carbon depinde de gradul de grafitizare și de gradul de
43 anizotropie. Nanoparticulele de carbon sunt obținute prin piroliza fibrelor organice.

44 Nanoparticulele de bioxid de titan sunt materiale cu inerție chimică ridicată, ceea ce
45 le face greu compatibile cu multe matrici organice sau anorganice. Una din soluțiile ce se pot
46 aplica pentru a diminua sau elimina acest dezavantaj este aceea de a le supune unei
47 funcționalizări a suprafeței, caz în care adeziunea se îmbunătățește prin creșterea polarității
suprafeței.

RO 133778 B1

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 circa 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.

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 TiO_2 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 $40^\circ C$. După un timp de contact/amestecare a nanopulberilor cu izopropanolul de aproximativ 5 min, în fiecare tub, se introduce cu ajutorul unei micropipete automate, 1 mL de PDMS și s-au lăsat să reacționeze, sub agitare, timp de 2 h. 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 $80^\circ C$ timp de aproximativ 4-6 h, urmată de mojarare și caracterizare. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu 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-butil-4-hidroxiifenil) propionat) 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 rot/min și temperatură de $175^\circ C$. 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 $165^\circ C$ și presiune de 5 atm, preîncălzire 2 min, presare 5 min și răcire 7 min.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 95-100° 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 $70^\circ C$) 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.

RO 133778 B1

1

Revendicare

3

Compozit polimeric rigid antimicrobian pe bază de policlorura de vinil și nanoparticule de TiO_2 , **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 90...99 părți policlorură de vinil fulgi, 1...10 părți plastifiant de tip dipropilheptilftalat, 1...2 părți stabilizator de tip stearat de calciu, 1...2 părți antioxidant de tip pentaeritrol tetrakis (3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxfenil) propionat, și 0,1...7 părți nanoparticule de bioxid de titan funcționalizate cu polidimetilsiloxan, raportat la 100 părți polimer plastifiant, părțile fiind exprimate în greutate, având o duritate de 95...100°Sh D și rezistență la rupere de 24,6...29,8 N/mm².

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 187/2022