(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 246271 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442887**
(22) Data zgłoszenia: **2022.11.18**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.20 BUP 21/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.23 WUP 52/2024**

(51) MKP:
C08L 9/02 *(2006.01)*
C08L 5/08 *(2006.01)*
C08K 5/09 *(2006.01)*
C08K 13/02 *(2006.01)*
C08K 3/015 *(2018.01)*
C08J 3/24 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW, Toruń, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
KATARZYNA RUCIŃSKA, Warszawa, PL
ROBERT STĘPKOWSKI, Warszawa, PL
KAZIMIERZ DĄBROWSKI, Pruszków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jan Michalak, Toruń, PL

(54) Tytuł:
Sposób wytwarzania kompozycji elastomerowej o właściwościach antybakteryjnych

PL 246271 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji elastomerowej o właściwościach antybakteryjnych.

Jak wiadomo chityna (polimer 2-acetamido-2-deoxy-D-glukopiranozy) występuje głównie w skorupach krabów i krewetek, ścianach komórkowych grzybów i kutikulach różnych owadów.

Chitozan jest N-deacetylowaną pochodną chityny, a komercyjny chitozan jest dostępny w różnych stopniach deacetylacji (DD) i różnej masie cząsteczkowej w zależności od procentowej zawartości podstawowej grupy aminowej [Bai Qu, Yangchao Luo, Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 152, 2020, Pages 437–448]. Dołączone grupy boczne mogą dawać szerokie możliwości w aspekcie biologicznym jak i w zastosowaniu [Alhakamy NA, Fahmy UA, Ahmed OAA, Caruso G, Caraci F, Asfour HZ, Bakhrebah MA, N. Alomary M, Abdulaal WH, Okbazghi SZ, Abdel-Naim AB, Eid BG, Aldawsari HM, Kurakula M, Mohamed Al. Chitosan Coated Microparticles Enhance Simvastatin Colon Targeting and Pro-Apoptotic Activity. Marine Drugs. 2020; 18(4):226]. Chitozan jest polisacharydem, który stosowany może być jako środek przeciwdrobnoustrojowy przeciwko bakteriom, grzybom i wirusom (Raafat D., Sahi H.G., Microbial Biotechnology ,2009,2,186–201; Rejane C. G., Britto D., Odilio B. G., Polimeros, 19 (3), 2009, 241–247). Chitozan ma stwierdzone działanie antybakteryjne, przeciwzapalne i przeciwbólowe. Charakteryzuje się wysoką adhezyjnością, biozgodnością i nietoksycznością, wysoką wartością wtórnego pęcznienia, antybakteryjnością, dobrą mieszalnością z wieloma substancjami w tym z polimerami, charakteryzuje się również zdolnościami chelatującymi oraz dużą reaktywnością chemiczną.

Wiadomo również, że kwas mlekowy znany jest ze swoich właściwości biobójczych, a jak podaje literatura jego oligomery również mogłyby mieć podobne właściwości przeciwdrobnoustrojowe (De Vuyst L., Vandamme E.J. (1994) Antimicrobial Potential of Lactic Acid Bacteria, in: De Vuyst L., Vandamme E.J. (eds) Bacteriocins of Lactic Acid Bacteria. Springer, Boston, MA.).

Wiadomo też, że montmorylonit sodowy należy do grupy naturalnych glinokrzemianów o budowie warstwowej. Jest głównym składnikiem bentonitu, minerału ilastego pochodzenia wulkanicznego. Znane są doniesienia o właściwościach biobójczych montmorylonitów (Maryan A., Montazer A., Rashidi A., Rahimi M., Asian Journal Of Chemistry; Vol. 25, No. 5 (2013), 2889–2892).

Także powszechnie wiadomo, że kauczuk akrylonitrylo-butadienowy (NBR) to organiczny związek chemiczny, rodzaj syntetycznego kauczuku będącego kopolimerem akrylonitrylu i butadienu. Stosowany do wyrobu m.in. uszczelek, elementów amortyzujących, tłumiących drgania i odbojów, opon, dętek, wykładzin, rękawiczek medycznych i innych. Guma NBR jest mieszanką gumową, która zdecydowanie wyróżnia się na tle innych gum faktem, że wraz z rosnącym udziałem akrylonitrylu (ACN) wzrasta jej odporność na oleje, paliwa i tłuszcze. Maleje za to jej odporność na niskie temperatury powietrza. Jeżeli w procesie produkcyjnym zmiesza się NBR oraz PVC to można uzyskać mieszankę odporną na ozon. Podczas połączenia z żywicą fenolową otrzymuje się gumę elastyczną przy rozciąganiu oraz wykazującą odporność na gorącą wodę. Swoje zastosowanie nitryl znajduje głównie w hydraulice oraz pneumatyce. Z gumy tej wytworzą się wszelkiego rodzaju uszczelki, pierścienie uszczelniające typu „O" o-ringi. Wytrzymałość fizyczno-techniczna gumy jest jej odpornością na wywierane naprężenia podczas użytkowania. Z życia codziennego NBR można spotkać w oponach, dętkach, odbojach. Także elementy amortyzujące są produkowane właśnie z NBR. Ich zaletą jest także to, że wytłumiają drgania. Wszelkie węże na paliwa ciekłe i oleje są także wyrabiane przy użyciu NBR. Co ciekawe, także wykładziny oraz wałki drukarskie powstają z tej gumy. W przemyśle spożywczym NBR może być używany jako materiał na węże przesyłowe. Także może być uszczelniaczem różnego rodzaju złączy. Płyty, które poddane zostają wulkanizacji NBR, mogą być używane jako podkładki i uszczelki. Każdorazowe użycie w ich obecności oleju mineralnego nie spowoduje deformacji. Gałęzie przemysłu zajmujące się wyrobem elementów dla motoryzacji, chemii, maszyn i petrochemii znacznie zoptymalizowały produkcję, dzięki zastosowaniu NBR. Ogrom właściwości NBR sprawia, że także w laboratoriach można spotkać się z przedmiotami, które są zrobione właśnie z nitrylu. Chociażby przykładowe rękawiczki z NBR są 3 razy bardziej odporne na przebicie niż naturalne, gumowe rękawiczki. Na rynku spotkać można też buty i kleje, które zawierają NBR.

Rynek substancji biobójczych jest bardzo obszerny, ale nie wszystkie znajdują zastosowanie w przemyśle produktów gumowych. Dostępne w handlu są elastomery przeciwdrobnoustrojowe oparte

najczęściej na nanosrebrze, triklosanie, tlenku cynku, tlenku tytanu. Patenty dotyczące gumy o właściwościach antybakteryjnych są oparte na opisie mieszanek zawierających najczęściej związki srebra. W ostatnim czasie niezwykle groźne są także wirusy, zwłaszcza Covid-19. W literaturze pojawiły się informacje o substancjach, które mogą dezaktywować takiego wirusa, a które nie znalazły jeszcze zastosowania w przemyśle gumowym. Ze względu na panującą sytuację potrzebne jest szukanie substancji chroniących nas przed bakteriami i wirusami, grzybami, które mogą być skuteczniejsze i obejmować większą ilość drobnoustrojów.

Elastomery o właściwościach biobójczych to przede wszystkim polimery uwalniające środki biobójcze (Rathnayake I.U., Ismail H., De Silva C.R. i in.: Iranian Polymer Journal 2015, 24, 1057). W mieszankach elastomerowych stosuje się następujące substancje biobójcze: srebro w postaci związków jonowych lub nanocząstek, miedź, złoto, tlenek cynku, ditlenek tytanu, antybiotyki osadzone na nośnikach, czwartorzędowe sole amoniowe, ciecze jonowe, nanorurki węglowe, haloizyt, bentonit, tlenek grafenu (Pat. US 5 466 726(1995); Liu Y., i in.: Applied Surface Science 2018,436,624; Dąbrowski K., Pawłowska U., Dębek C., Polimery 2019, 6, 393).

Opublikowane opisy zgłoszeniowe (patentowe) wynalazków dotyczące kauczuku o właściwościach antybakteryjnych dotyczą głównie otrzymywania mieszanek zawierających substancje biobójcze, zwłaszcza na bazie srebra.

Z opisu zgłoszeniowego CN106117914 (A) znany jest wyrób, antybakteryjna kompozytowa płyta spieniona PVC-NBR zawierającą nanozeolit modyfikowany srebrem. Antybakteryjną kompozytową płytę spienioną PVC-NBR otrzymuje się przez mieszane jako spieniony materiał bazowy, PVC, NBR, octan etylenu-winylu i mikroproszek żywicy fenolowej tak, że odporność cieplna konwencjonalnej płyty spienionej na bazie PVC jest skutecznie poprawiona, a także jej właściwości mechaniczne. Nanozeolit zmodyfikowany srebrem za pomocą silanowego środka sprzęgającego jest dobrze zdyspergowany w materiale bazowym i osiąga się jednolity i stabilny efekt modyfikacji. Materiał ma stwierdzony efekt antybakteryjny.

Z opisu zgłoszeniowego JP2002265682 (A) kompozycja gumowa na bazie NBR charakteryzuje się tym, że otrzymuje się ją przez zmieszanie 100 pkt. mas. składnika gumowego kompozycji z jako układem wulkanizującym, 0,5–2 pkt. mas. siarki i 1–10 pkt. mas. disiarczku tetrakis(2-alkil) tiuramu oraz 1–10 pkt. mas. środka przeciwdrobnoustrojowego na bazie kompleksu srebra. Ze względu na połączenie środka przeciwdrobnoustrojowego na bazie kompleksu srebra i zastosowanie dwusiarczku tetrakis(2-alkilo) tiuramu jako promotora wulkanizacji w kompozycji NBR, można otrzymać obiektywnie zgodną z oceną cyklu życia kompozycję gumową o dobrych właściwościach przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybicznych i nie wytwarzającą toksycznych nitrozoamin.

Z opisu zgłoszeniowego US20030119937 znane są niesilikonowe wulkanizowane artykuły gumowe wykonane z kauczuku modyfikowanego (terpolimeru) etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM i/lub NBR), które zawierają związki oparte na srebrze w celu zapewnienia wysoce pożądanych długoterminowych właściwości antybakteryjnych w utwardzonych artykułach gumowych, z których co najmniej część wykazuje kolor inny niż czarny. Takie artykuły są w stanie stałym lub rozdmuchiwanym (pianka lub gąbka), które mogą być wykorzystywane w wielu różnych zastosowaniach. Artykuły gumowe muszą również zawierać wypełniacze i mogą zawierać także plastyfikatory w celu zapewnienia pożądanych właściwości stabilności wymiarowej, sztywności, modułu sprężystości przy zginaniu, wytrzymałości na rozciąganie, odporności na ścieranie, wydłużenia i tym podobnych, dla docelowego artykułu gumowego, przy jednoczesnym i zaskakującym zarówno zwiększeniu kontroli skuteczności przeciwdrobnoustrojowej artykułu gumowego, jak i braku szkodliwego wiązania się z dostępnym srebrem w celu umożliwienia barwienia gumy docelowej.

Sposób wytwarzania kompozycji elastomerowej o właściwościach antybakteryjnych według wynalazku zawierającej elastomer, środki pomocnicze i sieciujące oraz środek antybakteryjny oparty na chitozanie i kwasie mlekowym, ewentualnie montmorylonicie sodowym charakteryzuje się tym, że 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR) miesza się z 1,0–1,5 części wagowych kwasu stearynowego, 1,0–5,0 części wagowych tlenku cynku, 30–35 części wagowych krzemionki (Arsil), 30–35 części wagowych kaolinu, 1,5–2,0 części wagowych siarki, 1–2 części wagowych N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamidu (CBS) i z 1–5 części wagowych środka antybakteryjnego na 100 części wagowych kauczuku, które to składniki kompozycji walcuje się, następnie sieciuje się w temperaturze 135–160°C w czasie od 10 do 30 minut, a tak wytworzony kompozyt elastomerowy cechuje się twardością Shore'a A od 52 do 56, wytrzymałością na zerwanie przy rozciąganiu równą od 11,8–18,3 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu równym od 893 do 965%,

Środek antybakteryjny w powyższym sposobie otrzymuje się poprzez wprowadzenie do kwasu mlekowego chitozanu w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych kwasu mlekowego, korzystnie w proporcji 60 do 1, które to składniki miesza się w temperaturze otoczenia od 15 do 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie prowadzi się mieszanie w łaźni wodnej w podwyższonej temperaturze 50 do 70°C przez 5–6 godzin, ewentualnie do kompozycji wprowadza się 2–10 części wagowych montmorylonitu sodowego, które to składniki miesza się przez kolejne 2 godziny w temperaturze od 50 do 70°C.

Nieoczekiwanie okazało się, że otrzymana tym sposobem i o tym składzie jakościowo-ilościowym kompozycja elastomerowa powoduje, że wytworzony kompozyt elastomerowy (guma) ma właściwości antybakteryjne, jednocześnie poprawiając m. in. właściwość fizyko-mechaniczną jaką jest wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu z 11,8 MPa (mediana) bez dodatku środka antybakteryjnego do 18,3 MPa z dodatkiem środka antybakteryjnego, podczas gdy wydłużenie przy zerwaniu zwiększyło się nieznacznie, ilość dodanego środka antybakteryjnego jest zdecydowanie mniejsza niż innych środków antybakteryjnych używanych dotychczas.

Przedmiot wynalazku został bliżej zilustrowany w przykładzie wykonania, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład

Standardową procedurą za pomocą walcarki Blere przygotowano kompozycję elastomerową zawierającą 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR 1845), 1,0 części wagowych kwasu stearynowego, 5,0 części wagowych tlenku cynku, 30 części wagowych krzemionki Arsil, 30 części wagowych kaolinu, 1,5 części wagowych siarki, 1,2 części wagowych N-cykloheksylo-2--benzotiazolilosulfenamidu (CBS) oraz 2 części wagowe środka antybakteryjnego na 100 części wagowych kauczuku. Kompozycję tę usieciowano na prasie przez 20 minut w temperaturze 160°C. Otrzymany kompozyt elastomerowy (guma) charakteryzuje się naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% równym odpowiednio 1,6, 2,4, 3,1 MPa, wytrzymałością na zerwanie przy rozciąganiu równą 18,3 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu równym od 899% oraz twardością Shore'a A 59. Przeprowadzono oznaczenia właściwości bakteriobójczych wytworzonej gumy zgodnie z normą ISO 22196:2011, Measurment of antibacterial activity on plastic and Rother non-porous surfaces. W badaniach zastosowano dwa szczepy wzorcowe bakterii Escherichia coli (ATCC 8739) i Staphyloccocus ureus (ATCC 6538P). Badany materiał wykazał aktywność przeciwbakteryjną wyrażoną w wartości redukcji logarytmu dziesiętnego jtk/cm^2 względem próbki kontrolnej wobec E. Coli i S. ureus. Badany materiał redukował liczbę żywych komórek E. Coli i S. ureus o 99,5% i 99,6%, odpowiednio dla danego szczepu.

Środek antybakteryjny otrzymano poprzez połączenie 85% kwasu L-m lekowego o masie 240 g z chitozanem o masie 4 g, to jest w proporcji 60 do 1, które to składniki zmieszano w temperaturze otoczenia równej 20°C pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie prowadzono mieszanie w łaźni wodnej w podwyższonej temperaturze 60°C przez 5 godzin. Środek antybakteryjny został poddany badaniu z wykorzystaniem spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR). Na widmie można zaobserwować pasma charakterystyczne dla oligomeru kwasu mlekowego oraz wprowadzonego chitozanu. Zaobserwowane pasma potwierdzające strukturę środka antybakteryjnego uwidoczniono na rysunku Fig. 1, na którym położenie pasm absorpcji w podczerwieni dla drgań: rozciągających OH i NH jest w zakresie 3370–3500 cm^{-1}, alifatycznych drgań rozciągających i deformacyjnych CH w CH_2 odpowiednio 2980 cm^{-1} i 1450 cm^{-1}, drgań rozciągających C-O-C przy 1120 cm^{-1}, zaś drgań rozciągających C=O przy 1710 cm^{-1} i 1210 cm^{-1}.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji elastomerowej o właściwościach antybakteryjnych zawierającej elastomer, środki pomocnicze i sieciujące oraz środek antybakteryjny oparty na chitozanie i kwasie mlekowym, ewentualnie montmorylonicie sodowym **znamienny tym**, że 100 części wagowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR) miesza się z 1,0–1,5 części wagowych kwasu stearynowego, 0,1–5,0 części wagowych tlenku cynku, 30–35 części wagowych krzemionki (Arsil), 30–35 części wagowych kaolinu, 1,5–2,0 części wagowych siarki, 1–2 części wagowych N-cyktoheksylo-2-benzotiazolilosulfenamidu (CBS) i z 1–5 części wagowych środka antybakteryjnego na 100 części wagowych kauczuku, którą to kompozycję walcuje się,

następnie sieciuje się w temperaturze 135–160°C w czasie od 10 do 30 minut, a tak wytworzony kompozyt elastomerowy cechuje się twardością Shore'a A od 52 do 56, wytrzymałością na zerwanie przy rozciąganiu równą od 11,8–18,3 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu równym od 893 do 965%.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że środek antybakteryjny otrzymuje się poprzez połączenie kwasu mlekowego z chitozanem w ilości 1–5 części wagowych na 100 części wagowych kwasu mlekowego, korzystnie w proporcji 60 do 1, które to składniki miesza się w temperaturze otoczenia od 15 do 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie prowadzi się mieszanie w łaźni wodnej w podwyższonej temperaturze 50–70°C przez 5–6 godzin, ewentualnie do mieszaniny wprowadza się 2–10 części wagowych montmorylonitu sodowego, które to składniki miesza się przez kolejne 2 godziny w temperaturze 50–70°C.

Rysunek

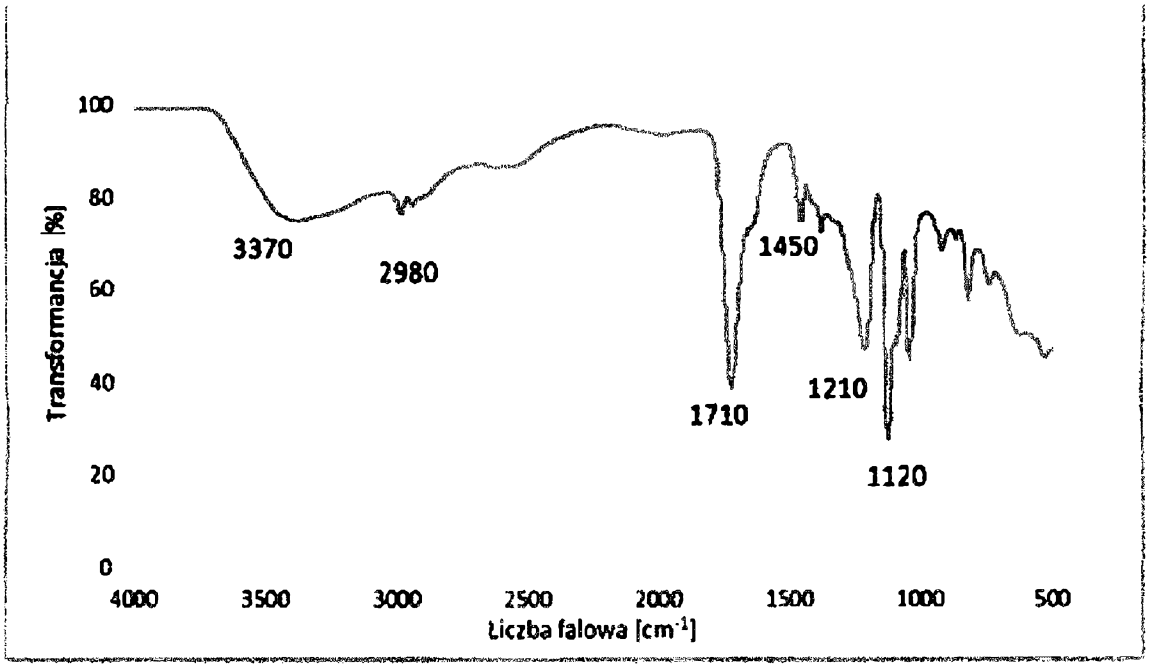


Fig. 1