

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392095 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.18

(51) Int. Cl. C01B 32/198 (2017.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.02.23

(54) ОКСИД ГРАФЕНА, ОБЛАДАЮЩИЙ ПРОТИВОМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫМ ИЗДЕЛИЯМ

(31) 102021000004463

(72) Изобретатель:

(32) 2021.02.25

Ассанелли Джулио, Нотари

(33) IT

Марчелло, Серболиска Лука,

(86) PCT/IB2022/051572

Галимберти Маурицио Стефано,

(87) WO 2022/180524 2022.09.01

Кандиани Габриэле (IT)

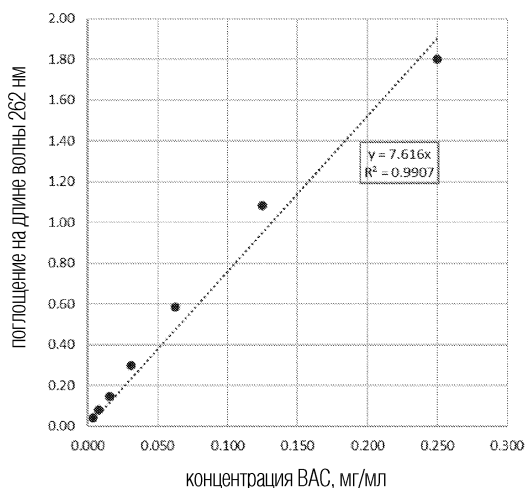
(71) Заявитель:

(74) Представитель:

ЭНИ С.П.А. (IT)

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу приготовления оксида графена, который включает подвергание водной дисперсии графита стадии расслаивания с помощью перемешивания с высоким усилием сдвига на скорости, равной или больше чем 3000 об/мин, и стадии окисления окислителем, выбираемым из перекиси водорода, гидроксида калия и их смесей, причем стадия расслаивания графита может предшествовать стадии окисления, следовать за ней или выполняться одновременно с ней. Настоящее изобретение также относится к применению полученного таким образом оксида графена для придания противомикробных свойств резиновым изделиям.



A1

202392095

202392095

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578465EA/019

ОКСИД ГРАФЕНА, ОБЛАДАЮЩИЙ ПРОТИВОМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫМ ИЗДЕЛИЯМ

Настоящее изобретение относится к оксиду графена, обладающему противомикробными свойствами, к способу его приготовления и к его использованию для придания противомикробных свойств резиновым изделиям.

Общеизвестно, что во многих областях техники имеется потребность в резиновых изделиях с противомикробными свойствами, в частности антибактериальными свойствами, действие которых пролонгировано во времени. Такие изделия, например, включают в себя медицинские устройства, такие как перчатки, катетеры, хирургические дренажные трубки, а также предметы повседневного обихода, такие как купальные шапочки, матрасы и игрушки. Одним из решений этой технической проблемы является производство резиновых изделий, содержащих бактерицидную добавку, диспергированную в резиновой матрице, которая высвобождает бактерицидную добавку в течение длительного периода времени.

В уровне техники известно, что материалы на основе графена, особенно в окисленной форме (оксид графена), способны оказывать эффективное противомикробное действие на широкий спектр микроорганизмов, включая бактерии и грибки.

Примеры противомикробных резиновых изделий (например хирургических перчаток), содержащих оксид графена в качестве бактерицидной добавки описаны в патентных документах CN108948386A, CN107022124A.

Графен представляет собой двумерный наноматериал, состоящий из одного слоя sp^2 -гибридизированных атомов углерода, расположенных в гексагональной ячеистой структуре (также известной как «соты»).

Оксид графена может быть получен из графита с использованием метода Хаммерса I (W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339). В соответствии с этим методом графит подвергается воздействию сильно окислительных условий в жидкой фазе, образованной смесью серной кислоты, перманганата калия и нитрата натрия, в результате чего образуется оксид графена. Известно также несколько вариантов метода Хаммерса, в которых используются менее опасные реагенты, чем в исходном методе, и которые не выделяют токсичных соединений.

Продукт, полученный методом Хаммерса, представляет собой оксид графена в виде нанопластин, содержащих различное количество уложенных друг на друга слоев оксида графена. Как правило, полученный таким образом оксид графена функционализирован оксигенированными группами, такими как гидроксильные, карбонильные и эпоксидные группы, которые делают его гидрофильным и способствуют образованию стабильных водных дисперсий.

Известные современные способы получения, основанные на методе Хаммерса и его модификациях, имеют недостаток, заключающийся в том, что они достаточно сложны,

опасны в реализации из-за очень жестких условий проведения реакции и типа требуемых реагентов, которые дороги и оказывают сильное воздействие на окружающую среду. В дополнение к этому, оксид графена, полученный с помощью этих методов, обладает весьма изменчивыми противомикробными свойствами, которые сильно зависят от используемых условий синтеза. Однако поскольку неясно, как противомикробные свойства оксида графена зависят от параметров синтеза, очень сложно оптимизировать эти способы для воспроизводимого получения оксида графена с желаемыми противомикробными свойствами.

Заявитель также заметил, что имеющийся в продаже оксид графена, полученный способами типа Хаммерса, при включении в резиновые изделия имеет ограниченную противомикробную эффективность, и ее действие исчерпывается за довольно короткое время, по-видимому из-за того, что примеси марганца, образующиеся в процессе синтеза, препятствуют образованию окисленных соединений, ответственных за противомикробный эффект.

Также было замечено, что другие бактерицидные добавки, обычно используемые для придания резине противомикробных свойств, такие как соли четвертичного аммониевого основания (например хлорид бензалкония), также проявляют чрезмерно быстрое истощение противомикробного действия.

Недостатки оксида графена и методик его получения, известных в данной области техники, представляют собой основное ограничение для крупномасштабного распространения противомикробных резиновых изделий, включающих в себя оксид графена в качестве бактерицидной добавки.

С учетом вышеупомянутого уровня техники ощущается потребность в доступных методиках получения оксида графена, позволяющих простым, экономичным и воспроизводимым способом получать продукт с эффективным противомикробным действием, особенно при использовании в производстве противомикробных резиновых изделий. Также желательно, чтобы противомикробное действие таких резиновых изделий гарантировалось в течение продолжительного периода времени.

Заявитель теперь обнаружил, что эта и другие цели, которые будут дополнительно объяснены ниже, могут быть достигнуты с помощью способа приготовления, включающего в себя подвергание водной дисперсии графита по меньшей мере одной стадии расслаивания графита путем перемешивания с высоким усилием сдвига и одной стадии его окисления перекисью водорода (H_2O_2) и/или гидроксидом калия (KOH) со скоростью, равной или больше чем 3000 об/мин; стадия расслаивания графита для получения графена может предшествовать стадии окисления, следовать за ней или выполняться одновременно с ней для того, чтобы получить графен в окисленной форме. Для целей настоящего изобретения стадия окисления вводит в окисляемую подложку (т.е. графен или графит) кислородсодержащие группы, такие как гидроксильные, карбонильные и эпоксидные группы.

В одном варианте осуществления графит подвергается стадии окисления

посредством водного раствора, содержащего по меньшей мере перекись водорода (H_2O_2) и/или гидроксид калия (KOH), чтобы получить окисленный графит, а затем водная дисперсия окисленного графита подвергается расслаиванию с помощью перемешивания с высоким усилием сдвига.

В другом варианте осуществления водная дисперсия графита подвергается расслаиванию с помощью перемешивания с высоким усилием сдвига для получения графена, а затем водная дисперсия полученного таким образом графена подвергается стадии окисления с помощью водного раствора, содержащего по меньшей мере перекись водорода (H_2O_2) и/или гидроксид калия (KOH), для получения оксида графена.

В одном предпочтительном варианте осуществления стадии окисления и расслаивания графита выполняются одновременно, то есть путем подвергания дисперсии графита в водном растворе перекиси водорода и/или гидроксида калия перемешиванию с высоким усилием сдвига.

Было замечено, что вышеупомянутый способ расслаивания-окисления, в дополнение к легкости его выполнения и экономичности, позволяет получать оксид графена с противомикробными свойствами, в частности антибактериальными свойствами, с высокой степенью воспроизводимости.

Кроме того, полученный таким образом оксид графена обладает более высоким противомикробным действием, чем коммерческие продукты, полученные методом Хаммерса, даже при их включении в резиновое изделие.

Кроме того, оксид графена, получаемый описанным способом по настоящему изобретению, не содержит примесей перманганата калия, которые могут повлиять на последующее использование.

В дополнение к этому, такой полученный оксид графена характеризуется наличием окисленных групп, расположенных только на открытых участках (преимущественно на боковых краях) графитовых слоев (EOGO).

Кроме того, оксид графена, полученный с помощью описанного в настоящем документе способа, образует стабильные водные дисперсии даже в отсутствие стабилизирующих соединений (например поверхностно-активных веществ) и легко смешивается как с натуральным, так и с синтетическим каучуковым латексом. Следовательно, его предпочтительно использовать в производстве противомикробных резиновых изделий из каучукового латекса.

Также было замечено, что оксид графена может быть выгодно включен в каучуковый латекс вместе с другими обычными противомикробными веществами, образуя с ними стабильные аддукты, которые продлевают противомикробное действие резинового изделия.

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится к способу приготовления оксида графена по п. 1 формулы изобретения.

В соответствии со вторым аспектом настоящее изобретение относится к оксиду графена по п. 10, получаемого вышеупомянутым способом.

В соответствии с третьим аспектом настоящее изобретение относится к композиции каучукового латекса по п. 11, содержащей вышеупомянутый оксид графена.

В соответствии с четвертым аспектом настоящее изобретение относится к противомикробному резиновому изделию по п. 15, содержащему вышеупомянутый оксид графена.

В соответствии с пятым аспектом настоящее изобретение относится к использованию вышеупомянутого оксида графена для придания резине противомикробных свойств по п. 17.

В соответствии с шестым аспектом настоящее изобретение относится к способу производства противомикробного резинового изделия по п. 18.

Дополнительные особенности вышеперечисленных аспектов настоящего изобретения определяются в зависимых пунктах формулы изобретения.

Характеристики и преимущества способа в соответствии с настоящим изобретением станут более очевидными из следующего описания. Описание и следующие примеры вариантов осуществления приводятся с единственной целью проиллюстрировать настоящее изобретение, и не должны трактоваться как ограничивающие область защиты настоящего изобретения, определяемую приложенной формулой изобретения.

Пределы и числовые интервалы, выраженные в данном описании и в формуле изобретения, также включают в себя упомянутое числовое значение или числовые значения. Кроме того, все значения или подинтервалы предела или числового интервала должны пониматься как конкретно включенные, как если бы они были упомянуты явно.

Композиции в соответствии с настоящим изобретением могут «содержать», «состоять из» или «состоять по существу из» существенных и необязательных компонентов, описанных в данном описании и в приложенной формуле изобретения.

Для целей данного описания и приложенной формулы изобретения термин «состоит по существу из» означает, что композиция или компонент могут включать в себя дополнительные ингредиенты, но только в той мере, в какой они не изменяют существенно основные характеристики композиции или компонента.

Для целей данного описания и прилагаемой формулы изобретения термины графен и оксид графена следует понимать в соответствии с определениями, приведенными в документе ISO/TS 80004-13:2017 (*Нанотехнологии - Словарь- Часть 13: Графен и родственные двумерные (2D) материалы*).

Для целей данного описания и прилагаемой формулы изобретения термин «противомикробный» относится к веществу, способному уничтожать микроорганизмы или ингибировать их пролиферацию, обладая таким образом бактерицидной и/или бактериостатической способностью.

В соответствии с настоящим изобретением способ получения оксида графена (GO) из графита содержит стадию окисления графита путем его контакта с водным раствором, содержащим по меньшей мере один окислитель (окисляющий раствор), выбираемый из перекиси водорода (H_2O_2), гидроксида калия и их смесей.

В особенно предпочтительном варианте осуществления расслаивание путем перемешивания с высоким усилием сдвига проводится непосредственно на дисперсии исходного графита в перекиси водорода и/или гидроксиде калия. Фактически, как было найдено, полученный таким образом оксид графена обладает более высоким противомикробным действием.

Исходный графит предпочтительно представляет собой графит с большой площадью поверхности (HSAG) и имеет высокий кристаллический порядок внутри структурных слоев. Предпочтительно графит имеет площадь поверхности в диапазоне от 330 до 500 м²/г, которая определяется способом ASTM D 6556.

Предпочтительно графит имеет турбостратную структуру с относительно небольшим количеством уложенных друг на друга слоев, например 30-40 (приблизительно 35). Предпочтительно поперечные размеры графитовых слоев составляют приблизительно 300-400 нм, что можно оценить, например, с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Графит предпочтительно имеет содержание углерода, равное или превышающее 99 мас.%. Например, химический состав графита, определенный с помощью элементного анализа, может быть следующим: углерод (99,5 мас.%), водород (0,4 мас.%) и азот (0,1 мас.%).

В одном предпочтительном варианте осуществления окислитель представляет собой пероксид водорода (H₂O₂). Предпочтительно используется водный раствор, содержащий H₂O₂, с концентрацией H₂O₂ в расчете на массу раствора в диапазоне 10-50%, предпочтительно 20-40%, и еще более предпочтительно 25-35%. Окисляющий раствор может также, необязательно, содержать уксусную кислоту.

Уксусная кислота может быть выгодной в качестве добавки в комбинации с H₂O₂, поскольку уксусная кислота в комбинации с H₂O₂ может образовывать перуксусную кислоту, которая чрезвычайно активна как в качестве окислителя, так и в качестве бактерицидной добавки.

В одном предпочтительном варианте осуществления окислитель представляет собой гидроксид калия (KOH). Предпочтительно используется водный раствор, содержащий KOH, с концентрацией KOH в расчете на массу раствора в диапазоне 1-25%, предпочтительно 5-20%.

В одном варианте осуществления окислитель состоит либо из H₂O₂, либо из KOH.

Концентрация графита в окисляющем растворе предпочтительно находится в диапазоне 0,1-20%, более предпочтительно 0,5-5%, и еще более предпочтительно 0,8-2%, причем данная концентрация представляет собой концентрацию в расчете на массу дисперсии.

Предпочтительно стадия окисления, если она не выполняется в условиях перемешивания с высоким усилием сдвига, выполняется при поддержании графита в диспергированном состоянии в окислительном растворе с помощью обычного механического перемешивания, например посредством магнитной мешалки.

Предпочтительно стадия окисления выполняется при температуре в диапазоне от 25°C до 90°C, более предпочтительно от 35°C до 50°C, и еще более предпочтительно от 55°C до 80°C.

Предпочтительно стадия окисления выполняется при абсолютном давлении в диапазоне от 0,5 бар до 2 бар, более предпочтительно от 0,8 бар до 1,2 бар, и еще более предпочтительно при атмосферном давлении.

Продолжительность стадии окисления, если она не проводится в условиях перемешивания с высоким усилием сдвига, предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 24 час, более предпочтительно в диапазоне 5-24 час, более предпочтительно 7-10 час, и еще более предпочтительно 8-9 час.

В конце стадии окисления окисленный графит может быть отделен от окисляющего раствора, отфильтрован и высушен, чтобы получить порошкообразный продукт, который будет отправлен на последующую стадию расщепления. С этой целью порошкообразный окисленный графит снова диспергируется в воде и подвергается расщеплению путем перемешивания с высоким усилием сдвига для получения окисленного оксида графена.

Перемешивание с высоким усилием сдвига относится к перемешиванию графитовой дисперсии со скоростью, равной или больше чем 3000 об/мин, предпочтительно равной или больше чем 4000 об/мин, и более предпочтительно равной или больше чем 5000 об/мин.

Предпочтительно скорость перемешивания не превышает 10000 об/мин, более предпочтительно не превышает 9000 об/мин, и еще более предпочтительно не превышает 8000 об/мин.

В одном варианте осуществления скорость перемешивания находится в диапазоне 4000-9000 об/мин, более предпочтительно 5000-7000 об/мин.

Перемешивание с высоким усилием сдвига может быть достигнуто с помощью коммерчески доступных обычных устройств, таких как роторно-статорные смесители. Эти смесители содержат смесительный элемент (ротор), вращающийся с высокой скоростью (обычно 10-50 м/с), и неподвижный элемент (статор), которые расположены в непосредственной близости друг от друга так, чтобы зазор между концом ротора и стенками статора был очень малым, обычно от 100 мкм до 3 мм.

Продолжительность стадии перемешивания с высоким усилием сдвига, когда она проводится с дисперсией окисленного графита, приготовленной на предыдущей стадии окисления, предпочтительно находится в диапазоне от 5 мин до 2 час, более предпочтительно от 10 мин до 1 час.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления расщепление путем перемешивания с высоким усилием сдвига проводится на дисперсии исходного графита в перекиси водорода. Этот вариант способа позволяет получать конечный оксид графена напрямую, избегая образования промежуточного оксида графита, его выделения из окислительного раствора и последующего повторного диспергирования в воде для стадии расщепления, с очевидными преимуществами с точки зрения упрощения способа и снижения связанных с этим затрат.

В конце стадии расслаивания твердый графен может быть отделен от дисперсии, отфильтрован и высушен, чтобы получить порошкообразный продукт.

Когда способ включает в себя сначала стадию расслаивания исходного графита, а затем стадию окисления, каждая из вышеупомянутых стадий может выполняться при условиях, описанных выше для того варианта способа, в котором окисление предшествует стадии расслаивания.

Количество кислородсодержащих функциональных групп, введенных в структуру графена, может быть определено титрованием Бема, которое позволяет количественно определить кислотные функциональные группы. Предпочтительно количество кислотных функциональных групп, присутствующих на оксиде графена, находится в диапазоне 1-20 ммоль.

Для этого 100 мг анализируемого образца диспергируются в 50 мл 0,0492 М водного раствора NaOH и выдерживаются при перемешивании при комнатной температуре (25°C) в течение 24 час. Затем дисперсия фильтруется. 10 мл фильтрата смешиваются с 20 мл 0,05 М HCl. Эта смесь после добавления фенолфталеина в качестве индикатора pH титруется 0,0492 М водным раствором NaOH.

Способ в соответствии с настоящим изобретением, в дополнение к производству оксида графена, может привести к образованию различных количеств других графеновых материалов в окисленной форме, то есть графеновых материалов, имеющих два или более наложенных друг на друга слоя графена, таких как двухслойный графен, малослойный графен, состоящий из 3-10 слоев графена, и графеновые нанопластины, состоящие из наложенных друг на друга слоев графена и имеющие толщину в диапазоне от 1 нм до 3 нм.

Способ приготовления оксида графена в соответствии с настоящим изобретением может быть выполнен с помощью обычных устройств и оборудования, известных специалисту в данной области техники.

Оксид графена, полученный способом в соответствии с настоящим изобретением, может быть с успехом использован для создания противомикробных резиновых изделий.

Предпочтительно, оксид графена добавляется к каучуковому латексу для формирования латексной композиции, из которой можно производить противомикробные резиновые изделия.

Для этого оксид графена может добавляться к каучуковому латексу в форме водной дисперсии. Было замечено, что преимущественно оксид графена, произведенный способом в соответствии с настоящим изобретением, формирует устойчивые дисперсии с водой даже в отсутствие диспергирующих соединений, таких как поверхностно-активные вещества, которые можно смешивать с каучуковым латексом, не вызывая коагуляции.

Предпочтительно водная дисперсия содержит воду и оксид графена в количестве от 0,1% до 1%, более предпочтительно от 0,2% до 0,7% по массе дисперсии.

Предпочтительно оксид графена присутствует в композиции каучукового латекса в количестве от 1% до 15%, более предпочтительно от 5% до 10% по общей массе композиции.

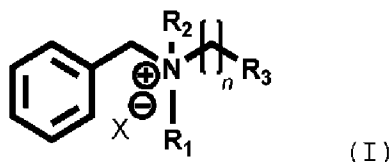
В одном предпочтительном варианте осуществления композиция каучукового латекса содержит помимо оксида графена по меньшей мере одно вещество с противомикробным действием, отличающееся от оксида графена.

Противомикробное вещество может выбираться, например, из: соли четвертичного аммониевого основания; полигликоля с молекулярной массой в диапазоне 200-12000 г/моль; полисахарида, имеющего противомикробные свойства, предпочтительно хитозана, галактана, маннана и ламинарина; иона металла, имеющего противомикробные свойства, предпочтительно ионов серебра, ионов натрия и ионов цинка; хлорированного изотиазола; а также их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения противомикробное вещество выбирается из: соли четвертичного аммониевого основания; полигликоля с молекулярной массой в диапазоне 200-12000 г/моль; полисахарида, имеющего противомикробные свойства, предпочтительно хитозана, галактана, маннана и ламинарина; иона металла, имеющего противомикробные свойства, выбираемого из ионов серебра и ионов натрия; хлорированного изотиазола; а также их смесей.

Более предпочтительно по меньшей мере одно противомикробное вещество представляет собой хлорид бензалкония.

Соли четвертичного аммониевого основания могут быть выбраны из солей четвертичного аммониевого основания, содержащих бензильные группы и имеющих углеводородные цепи различной длины (например хлорид бензалкония, хлорид бензетония, бромид бензалкония). Предпочтительно соли четвертичного аммониевого основания имеют следующую общую формулу I



в которой:

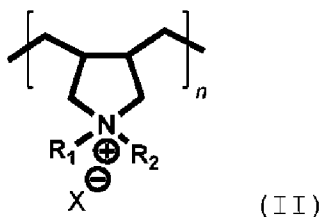
- R_1 и R_2 независимо представляют собой алкильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода, предпочтительно 1-5 атомов углерода, и еще более предпочтительно 1-2 атома углерода;

- R_3 представляет собой алкильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода, предпочтительно 1-5 атомов углерода, и еще более предпочтительно 1-2 атома углерода;

- n представляет собой целое число от 1 до 20, предпочтительно от 6 до 15, и еще более предпочтительно от 8 до 12;

- X представляет собой ион галогена, выбираемый из фтора, хлора, брома, йода, предпочтительно хлора и брома, и еще более предпочтительно хлора.

В одном варианте осуществления соли четвертичного аммониевого основания имеют полимерную структуру. Примером таких полимерных солей являются полидиаллилдиметиламмонийгалиды, имеющие следующую общую формулу II



в которой:

- R_1 и R_2 представляют собой алкильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода, предпочтительно 1-5 атомов углерода, и еще более предпочтительно 1-2 атома углерода;
- n представляет собой целое число от 1000 до 3000, предпочтительно от 1200 до 2200;
- X представляет собой ион галогена, выбираемый из фтора, хлора, брома, йода, предпочтительно хлора и брома, и еще более предпочтительно хлора.

Молекулярная масса солей формулы II предпочтительно составляет 20000-1000000 г/моль, более предпочтительно 80000-600000 г/моль, и еще более предпочтительно 200000-350000 г/моль.

В большинстве случаев противомикробное вещество, отличающееся от оксида графена присутствует в латексной композиции в общем количестве 0,5-5%, более предпочтительно 1-3% по общей массе композиции. Предпочтительно массовое отношение противомикробного вещества к оксиду графена находится в диапазоне от 0,05 до 1, более предпочтительно от 0,1 до 0,75, и еще более предпочтительно от 0,2 до 0,5.

Противомикробное вещество, отличающееся от оксида графена, может использоваться в чистом виде или в виде водного раствора, предпочтительно с концентрацией противомикробного вещества по массе раствора в диапазоне от 20% до 90%, предпочтительно от 30% до 80%, и еще более предпочтительно от 40% до 60%.

В одном предпочтительном варианте осуществления оксид графена и противомикробное вещество добавляются к латексной композиции в форме аддукта. Например, когда противомикробное вещество представляет собой соль аммония, аддукт оксида графена и катиона четвертичного аммония может быть получен путем превращения оксида графена в соответствующую щелочную форму при контакте оксида графена с гидроксидом щелочного металла (например NaOH) в водном растворе с последующей заменой щелочных ионов, присутствующих на оксиде графена, катионами четвертичной аммониевой соли.

В одном варианте осуществления четвертичная аммониевая соль выбирается из галогенида бензалкония, галогенида полидиаллилдиметиламмония и их смесей.

Обработка оксида графена гидроксидом щелочного металла позволяет по существу полностью заменить атомы водорода оксигенированных групп, присутствующих на оксиде графена. Преобразование оксида графена в щелочную форму перед обработкой солью аммония необходимо для образования аддукта оксида графена и катиона аммония, в котором существует химическая связь между оксидом графена и солью аммония, в

частности ионная связь.

Обработка оксида графена гидроксидом щелочного металла или солью четвертичного аммониевого основания может быть выполнена путем перемешивания оксида графена в воде, предпочтительно при комнатной температуре, в присутствии гидроксида щелочного металла или соли четвертичного аммониевого основания. Гидроксид щелочного металла и соль четвертичного аммониевого основания присутствуют в водном растворе, например, в стехиометрическом количестве, то есть в количестве, достаточном для практически полного замещения атомов водорода и/или ионов щелочных металлов, присутствующих на графене.

Продукт, получаемый в конце каждой из вышеупомянутых ионообменных обработок, может быть отделен от водной фазы, например фильтрацией, а затем промыт водой и высушен с получением порошкообразного продукта. Аддукт оксида графена и катиона четвертичного аммония может быть добавлен к каучуковому латексу в форме водной дисперсии, как было показано выше для оксида графена.

Для получения резиновых изделий, обладающих противомикробными свойствами, эффективными в течение длительного периода времени, латексная композиция предпочтительно содержит аддукт вместе по меньшей мере с одним противомикробным веществом, отличающимся от оксида графена, из числа описанных выше (например, галогенид бензалкония, галогенид полидиаллилдиметиламмония). Предпочтительно дополнительное противомикробное вещество является тем же самым противомикробным веществом, которое образует аддукт с оксидом графена.

Было замечено, что оксид графена, полученный в соответствии с настоящим изобретением, особенно при использовании в форме аддукта, оказывает стабилизирующее действие на противомикробное вещество, замедляя его высвобождение с поверхности резинового изделия.

Каучуковый латекс может быть либо каучуковым латексом из природных источников, так называемым латексом натурального каучука, либо водной дисперсией полимера, так называемым синтетическим латексом или синтетическим псевдолатексом.

Натуральный или синтетический латексообразующий полимер включает в себя гомополимеры и сополимеры виниловых мономеров и диеновых мономеров, таких как этилен, стирол, изобутилен, винилацетат, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, бутadiен, неопрен, изопрен, хлоропрен, 1,3- пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,6-гептадиен, их смеси и сополимеры (например сополимеры акрилонитрил-бутadiен и стирол-изобутилен).

В одном предпочтительном варианте осуществления латекс представляет собой латекс натурального каучука, содержащий поли(1,4-цис-изопрен).

Оксид графена и каучуковый латекс могут быть объединены вместе с помощью любой из методик, известных в данной области техники для обработки каучука. При желании к латексу можно добавить одну или несколько обычных добавок, таких как модификаторы pH, отвердители, сшивающие агенты, вулканизаторы, коагулянты, антиоксиданты, пигменты, поверхностно-активные вещества и т.д.

Предпочтительно значение рН латексной композиции поддерживается в диапазоне от 9 до 11 для предотвращения ее коагуляции, например путем добавления NH_4OH или другого подщелачивающего соединения.

Композиция каучукового латекса, содержащая оксид графена, может быть преобразована в резиновое изделие обычными способами, известными специалистам в данной области техники. Как правило, процесс формования резиновых изделий включает в себя следующие стадии:

- нанесение латексной композиции на поверхность матрицы или формы (например из металлического или керамического материала), имеющей подходящую форму для получения конечного изделия; эта стадия может быть повторена один или более раз для нанесения на форму слоя желаемой толщины;

- отверждение нанесенного латексного слоя путем испарения содержащейся в нем воды;

- удаление сформованного изделия с формы.

Нанесение латекса на поверхность формы может быть достигнуто одним из нескольких известных способов, включая погружение, заливку, распыление, центрифугирование и их комбинации.

Испарение воды из латекса предпочтительно достигается путем воздействия на латекс температуры в диапазоне от 10°C до 60°C , более предпочтительно от 20°C до 40°C .

Для того, чтобы лучше понять особенности настоящего изобретения, ниже представлены примеры вариантов осуществления, которые описаны со ссылкой на следующие чертежи:

- Фиг. 1: калибровочная прямая концентрации ВАС в водном растворе, полученная на основе значений УФ-поглощения при 262 нм;

- Фиг. 2: УФ-спектры поглощения водных растворов, содержащих ВАС, полученные в тесте на высвобождение.

ПРИМЕРЫ

Материалы

Графит с большой площадью поверхности (HSAG) представляет собой продукт Nano 27 производства компании Asbury Graphite Mills, Inc. (Эсбери, Нью-Джерси, США). Графит обладает следующими характеристиками:

- площадь поверхности $250 \text{ м}^2/\text{г}$,
- химический состав по данным элементного анализа (стандартные тестовые сита США): углерод 99,82%, зола 0,18%, влажность 0,97%;
- количество уложенных друг на друга слоев равно приблизительно 50.

Перекись водорода (H_2O_2) представляет собой 30 мас.% водный раствор производства компании Sigma-Aldrich.

Натуральный латекс поли(1,4-цис-изопрена) (NR) производства компании Centex FA имеет следующие характеристики:

- содержание твердых веществ равно 60 мас.%,

- значение рН (при 20°C)=9,72,

- плотность равна приблизительно 0,95 г/см³.

Хлорид бензалкония (в дальнейшем ВАС) был получен от компании Sigma-Aldrich.

Пример 1 - Приготовление GO путем окисления и последующего расслаивания

1А - Расслаивание нанографита

Графит HSAG (50 г), именуемый в дальнейшем как G, был смешан с деионизированной водой для того, чтобы получить концентрацию 80 г/л в мензурке объемом 2 л.

Полученная суспензия обрабатывалась в смесителе Silverson при 5700 об/мин в течение 20 мин. Полученная смесь фильтровалась на фильтре Бюхнера, и твердый остаток промывался водой в вакууме. Была получена масса влажного твердого остатка, равная 50 г.

1В - Приготовление окисленного графена (GO)

25 г продукта в соответствии с Примером 1А помещалось в колбу объемом 1 л с магнитной мешалкой. 100 мл 30%-го водного раствора H₂O₂ добавлялось в колбу посредством капельной воронки. Смесь перемешивалась всю ночь при комнатной температуре. Затем смесь была удалена из колбы, отфильтрована на фильтре Бюхнера, а затем промыта деионизированной водой с использованием фильтра Бюхнера до тех пор, пока не было достигнуто нейтральное значение рН. Твердый остаток, полученный после фильтрации, был оставлен на ночь на воздухе для получения сухого порошка. Этот сухой порошок диспергировался в деионизированной воде (24 г в 1 л деионизированной воды). Эта дисперсия перемешивалась с высоким усилием сдвига с помощью смесителя Silverson при 5700 об/мин в течение 20 мин. Перемешивание выполнялось при комнатной температуре (приблизительно 25°C). Во время перемешивания наблюдалось увеличение температуры дисперсии до 45°C.

Дисперсия фильтровалась под вакуумом с помощью фильтра Бюхнера, и твердый остаток промывался деионизированной водой до тех пор, пока не было достигнуто нейтральное значение рН. Твердый остаток был оставлен на ночь на воздухе. Было получено 32,5 г влажного порошка, именуемого в дальнейшем как GO.

Для установления количества кислых оксигенированных групп, присутствующих в GO, продукт был подвергнут титрованию по Бему, в результате чего было получено значение 5 ммоль/г.

Пример 2 - Приготовление GO путем одновременного окисления и расслаивания

В реактор объемом 500 мл загружалось: графит Nano 27 производства компании Asbury Carbons (HSAG) (4,7 г), деминерализованная вода (306,2 г) и перекись водорода в водном растворе с концентрацией 30 мас.% производства компании Sigma-Aldrich (160,14 г). Смеситель Silverson погружался в реактор, и дисперсия гомогенизировалась при 5000 об/мин в течение 3 час. Во время перемешивания наблюдалось увеличение температуры дисперсии до приблизительно 70°C.

После перемешивания была получена водная дисперсия GO с концентрацией приблизительно 10 мг/мл.

Пример 3 - Приготовление аддукта (GOBAC) оксида графена (GO) и хлорида бензалкония (BAC)

3А - Приготовление GONa

Один литр 0,1275 N водного раствора NaOH (4,93 г, 123,25 ммоль) был приготовлен в мензурке объемом 2 л с помощью магнитной мешалки.

Порошок GO (24,65 г), полученный в Примере 1В, медленно добавлялся к раствору и перемешивался в течение 5 час. Количество используемой соды рассчитывалось исходя из содержания кислых оксигенированных групп, присутствующих в GO, измеренного титрованием Бема (5 ммоль/г GO, то есть 123,25 ммоль в 24,65 г). Суспензия фильтровалась на фильтре Бюхнера при пониженном давлении и промывалась деионизированной водой до нейтральной реакции. Влажный твердый остаток сушился в течение ночи на воздухе. Было получено 30 г сухого порошка (GONa).

3В - Приготовление GOBAC

10 г (30 ммоль) BAC были разбавлены 400 мл деионизированной воды в мензурке объемом 1 л с магнитной мешалкой.

GONa (30 г, 150 ммоль Na), полученный в Примере 3А, был вылит в раствор, содержащий BAC, и перемешивался при комнатной температуре в течение 3,5 час. Количество BAC, добавленного к суспензии GONa, рассчитывалось так, чтобы получить полное преобразование BAC (BAC/Na=1:5 моль/моль), выбирая таким образом BAC в качестве ограничивающего реагента. Затем смесь фильтровалась на фильтре Бюхнера при пониженном давлении и промывалась деионизированной водой до нейтрального значения pH. Влажный твердый остаток сушился в течение ночи на воздухе. Было получено 36,4 г сухого порошка.

	N	
	мас. %	SD [%]
GO	0,56	± 0,02
GONa	0,41	± 0,02
GOBAC	1,26	± 0,10

Содержание азота в образцах GO, GONa и GOBAC показано в Таблице 1.

Таблица 1

На основании элементного анализа содержание азота, полученного из BAC, присутствующего в аддукте GOBAC было оценено как 0,85 мас. %: 1,26% (процент N в GOBAC) - 0,41% (процент N в GONa). Принимая во внимание среднюю молярную массу BAC (339 г/моль) и молярное отношение 1:1 между N и BAC, количество BAC, присутствующее в аддукте, было оценено как приблизительно 20 мас. % по массе аддукта.

Пример 4 - Приготовление каучука, содержащего GO в качестве бактерицидной добавки (NR/GO).

Подходящий объем водного раствора, содержащего 10 мг/мл GO, приготовленного в соответствии с настоящим изобретением (объем определялся на основе образца, предназначенного для реализации, из показанных в Таблице 2), наливался в мензурку, в

которую добавлялась деионизированная вода (dH₂O) до достижения конечного объема 50 мл. Значение pH измерялось и доводилось добавлением 30 об.% NH₄OH до значения приблизительно 10.

Во второй мензурке 5 г латекса NR (натуральный каучук 60 мас.%, H₂O 40 мас.%) смешивалось с 5 мл dH₂O. Эта смесь перемешивалась в течение 5 мин.

Водный раствор, содержащий GO из первой мензурки, выливался затем во вторую мензурку, содержащую латекс, и полученная таким образом смесь перемешивалась в течение 10 мин для того, чтобы получить гомогенную дисперсию NR/GO.

Для каждой дисперсии NR/GO три аликвоты по 2 мл наливались в соответствующие лунки многолуночного планшета. Планшет с образцами подвергался термообработке в печи при 40°C в течение 24 час для испарения воды и получения образца противомикробного каучука.

Вышеописанным образом образцы NR/GO были приготовлены с композициями, показанными в Таблице 2.

Пример 5 - Приготовление каучука, содержащего GOBAC в качестве бактерицидной добавки (NR/GOBAC).

Образцы NR/GOBAC были приготовлены, как описано в Примере 4, с использованием вместо GO GOBAC, приготовленного в соответствии с Примером 3, в количествах, указанных в Таблице 2.

Пример 6 (сравнительный) - Приготовление каучука, содержащего коммерческий GO в качестве бактерицидной добавки (NR/GO-comm)

Образцы NR/GO-comm были приготовлены, как описано в Примере 4, с использованием вместо GO в соответствии с настоящим изобретением коммерчески доступного GO производства компании Abalonyx AS, Норвегия, в количествах, указанных в Таблице 2. Согласно паспорту продукта Abalonyx этот GO был приготовлен с использованием метода Хаммерса. Этот GO имел следующий состав (мас.%): углерод 63-66%, кислород 31-33%, сера 1-2%, азот 0,1-1,5%, хлориды <0,5%.

Пример 7 (сравнительный)- Приготовление каучука, содержащего BAC в качестве бактерицидной добавки (NR/BAC)

Образцы NR/BAC были приготовлены, как описано в Примере 4, с использованием BAC в количествах, указанных в Таблице 2, вместо GO в соответствии с настоящим изобретением.

Пример 8 - Приготовление каучука, содержащего GO и BAC в качестве бактерицидных добавок (NR/GO+BAC).

Образцы NR/GO+BAC были приготовлены, как описано в Примере 4, с использованием GO в качестве бактерицидной добавки в комбинации с BAC в количествах, указанных в Таблице 2.

Пример 9 - Приготовление каучука, содержащего GOBAC и BAC в качестве бактерицидных добавок (NR/GOBAC+BAC).

Образцы NR/GOBAC+BAC были приготовлены, как описано в Примере 4, с

использованием GOBAC в качестве бактерицидной добавки в комбинации с BAC в количествах, указанных в Таблице 2.

Таблица 2*

	NR/GO				NR/GOBAC			NR/GO-comm		NR/BAC				NR/GO+B AC	NR/GO+B AC	NR/GO+B AC	NR/GOB AC+	NR/GOB AC+	NR/GOB AC+	NR/GOB AC+
	Пример №				Пример №			Пример №		Пример №				Пример №			Пример №			
	4.1	4.2	4.3	4.4	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	7.1	7.2	7.3	7.4	8.1	8.2	8.3	9.1	9.2	9.3	9.4
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
GO примера 1	5	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5	-	-	-	-	-
GO примера 2	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
GOBAC	-	-	-	-	5	10	17	-	-	-	10	-	-	-	-	-	5	10	10	10
GO-comm	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BAC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	5	10	0,2	1	1	2	1	2	8

*Примечание: концентрации каучуковых компонентов выражены в м.ч. на 100 м.ч. смолы (на 100 м.ч. полимера, диспергированного в латексе)

Противомикробный тест

Противомикробное действие некоторых резиновых образцов, указанных в Таблице 2, оценивалось в отношении *E. coli* JM109. Для справки,

Учитывались образец латекса NR, не содержащего бактерицидных добавок, и образцы NR/BAC и NR/GOBAC, содержащих одинаковое количество BAC.

Тесты, выполненные по меньшей мере в трех экземплярах для каждого материала, проводились в соответствии с международным стандартом измерения антибактериальной активности на пластиковых поверхностях и других непористых материалах ISO 22196:2011 (E).

Бактерии перемешивались в культуре в 5 мл бульона LB (Luria-Bertani) при 37°C со скоростью 135 об/мин до достижения OD (оптической плотности) при $\lambda=600$ нм (OD_{600nm}) $\approx 0,2$, что приблизительно соответствует 10^9 бактерий/мл. OD был измерялся с использованием прибора Nanodrop2000 производства компании Thermofisher.

Затем бактериальная суспензия центрифугировалась, и осадок повторно суспендировался в 2 об.% MilliQ/LB. Затем эта суспензия была разбавлена для достижения желаемой микробной концентрации, равной 10^6 бактерий/мл.

Аликвоты по 20 мкл высевались на чашки Петри с LB-агаром, чтобы путем прямого подсчета колониеобразующих единиц (CFU) на чашках убедиться, что фактическая микробная концентрация равна желаемой.

Полученная бактериальная суспензия использовалась в качестве тестового инокулята.

Результаты OD показали среднее значение $OD_{600nm}=0,152$, в то время как контрольный прямой подсчет CFU на тестовом планшете с инокулятом показал микробную концентрацию $0,72 \times 10^5$ бактерий/мл.

Противомикробный тест выполнялся на наружной поверхности резиновых образцов из Таблицы 2. На поверхность каждого образца высевалось по 50 мкл исследуемого инокулята. Затем поверхность покрывали предварительно стерилизованными квадратными предметными стеклами (18×18 мм, 324 мм²) таким образом, чтобы капельки тестового инокулята распределялись до краев предметных стекол. Желаемая микробная концентрация на поверхности испытуемых образцов составляет приблизительно $1,5 \times 10^4$ CFU/см².

Многолуночные планшеты, содержащие засеянные образцы, инкубировались при 37°C и относительной влажности 90% в течение 24 час.

Бактерии были извлечены с поверхностей испытуемых образцов путем добавления 1 мл (V1) бульона SCDLP (соевый казеиновый гидролизат с лецитином и моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана).

Из каждого образца отбиралось по 150 мкл (V2) смеси SCDLP и бактерий, удаленных с поверхности (смесь SCDLP/извлеченные бактерии), наливалось в 96-луночный планшет и серийно разводилось 1:10 семь раз в LB-бульоне до достижения максимального коэффициента разведения (D) $1:10^7$.

Для каждого образца 20 мкл смеси SCDLP/извлеченные бактерии и семь ее серийных разведений высевались и наносились на чашки Петри с LB-агаром. Затем планшеты инкубировались в перевернутом виде в течение 24 час при 37°C.

В конце инкубационного периода количество колоний, выросших на чашках, определялось путем прямого подсчета. Количество живых бактерий, извлеченных с поверхностей каждого тестируемого образца, получалось с помощью уравнения (1) стандарта ISO 22196:2011 (E):

$$N=(C \times D \times V_1/V_2) / A \quad (1)$$

где N - число живых бактерий на см², извлеченных из образцов; C - среднее значение CFU, подсчитанное для дублирующих чашек; D - коэффициент разбавления для оцениваемых планшетов; V1 - объем SCDLP, использованный для промывки предметных стекол, мл; V2 - объем смеси SCDLP/извлеченные бактерии, взятой из тестируемых образцов, мл; A - площадь поверхности предметных стекол, см².

Таблицы 3-8 показывают противомикробную эффективность (E.A. [%]) для каждого тестируемого образца, вычисленную с использованием следующего выражения:

$E.A.=(1 - \text{количество бактерий, выживших на тестируемом образце/количество бактерий, выживших на контрольном образце, содержащем только латекс NR}) \times 100$.

В этих таблицах «SD» означает среднеквадратичное отклонение, вычисленное для каждого образца на основе результатов его дубликатов.

Таблица 3

NR/ВАС	Латекс NR	Пример 7.1	Пример 7.2	Пример 7.3	Пример 7.4
E. A. [%]	0	99,998	100	100	100
SD [%]	0	0	0	0	0

Таблица 4

NR/GO	Латекс NR	Пример 4.1	Пример 4.3
E. A. [%]	0	65,768	100
SD [%]	0	17,989	0

Таблица 5

NR/GO-comm	Латекс NR	Пример 6.1
E. A. [%]	0	54,947
SD [%]	0	19,981

Таблица 6

NR/GOBAC	Латекс NR	Пример 9.1	Пример 9.2
E. A. [%]	0	99,799	99,985
SD [%]	0	0,055	0,004

Таблица 7

NR/GO+BAC	Латекс NR	Пример 8.1	Пример 8.2
E. A. [%]	0	100	100
SD [%]	0	0	0

Таблица 8

NR/GOBAC+BAC	Латекс NR	Пример 9.2	Пример 9.3	Пример 9.4
E. A. [%]	0	100	100	100
SD [%]	0	0	0	0

Сравнение результатов противомикробной эффективности, представленных в

Таблицах 4 и 5, показывает, что GO, приготовленный в соответствии со способом по настоящему изобретению, обладает более высоким противомикробным действием, чем коммерческий GO, полученный модифицированным методом Хаммерса. В частности, GO в соответствии с настоящим изобретением, приготовленный путем одновременного проведения окисления и расщепления исходного графита (образец 4.3), более эффективен, чем GO, приготовленный путем проведения окисления и расщепления в две последовательные стадии.

Каучуки, включающие в себя GO в сочетании с ВАС, также показывают высокую противомикробную эффективность как при отдельном введении GO и ВАС, (образцы 8.1 и 8.2), так и при добавлении в форме аддукта GOBAC (образцы 9.2-9.4).

Испытания по выделению ВАС из резиновых изделий

Для оценки скорости высвобождения бактерицидной добавки ВАС из содержащего ее резинового изделия сначала была получена калибровочная прямая для различных концентраций ВАС в воде. С этой целью была приготовлена серия образцов ВАС в деионизированной воде при следующих концентрациях: 2 мг/мл, 1 мг/мл, 0,5 мг/мл, 0,25 мг/мл, 0,125 мг/мл, 0,063 мг/мл, 0,031 мг/мл, 0,016 мг/мл, 0,008 мг/мл и 0,004 мг/мл. Относительное поглощение на длине волны 262 нм измерялось для каждого образца с помощью УФ-спектрофотометрии. На основании измеренных значений поглощения была определена следующая калибровочная прямая: $Y=7,616 X$ ($R^2=0,9907$). Калибровочная прямая показана графически на Фиг. 1.

Для теста выделения выполнялся следующий процесс. В пробирку емкостью 50 мл добавляется тестовый материал и 30 мл деионизированной воды, чтобы получить суспензию с концентрацией 0,9 мг/мл. Эта суспензия перемешивается со скоростью 135 об/мин при температуре 25°C в течение 24 час посредством мешалки с наклонной тарелкой, снабженной термостатируемой камерой (Thermomixer MINI Desktop производства компании Euroclone). Затем образец центрифугируется при 4500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге с охлаждением 3-16PK производства компании Sigma Laborzentrifugen. В конце центрифугирования отбирается 25 мл надосадочной жидкости, следя за тем, чтобы не удалить осевшее вещество. Надосадочная жидкость затем анализируется с помощью УФ-видимой спектроскопии для определения значения поглощения на длине волны 262 нм. Полученное значение поглощения преобразуется в соответствующее значение концентрации ВАС с помощью калибровочной прямой, показанной на Фиг. 1.

Пример UV.1

Проба извлечения из суспензии GO

Следуя описанному выше процессу, 27 мг материала Примера 1b и 30 мл деионизированной воды добавлялись в пробирку объемом 50 мл для получения суспензии с концентрацией 0,9 мг/мл.

Пример UV.2

Проба извлечения из суспензии GOBAC

Выполнялся тот же самый процесс, что и в Примере UV.1, за исключением того, что

30 мг материала Примера 5 (GOBAC) и 30 мл деионизированной воды добавлялись в пробирку объемом 50 мл для получения суспензии с концентрацией 1 мг/мл. Состав GOBAC по элементному анализу выглядит следующим образом: 90% GO (27 мг) и 10% BAC (3 мг).

Пример UV.3

Проба извлечения из суспензии GO+BAC

Выполнялся тот же самый процесс, что и в Примере UV.1, за исключением того, что 27 мг материала Примера 2 (GO), 3 мг BAC и 30 мл деионизированной воды добавлялись в пробирку объемом 50 мл для получения суспензии с концентрацией 0,9 мг/мл GO и 0,1 мг/мл BAC.

Пример UV.4

Проба извлечения из суспензии GOBAC+BAC

Выполнялся тот же самый процесс, что и в Примере UV.1, за исключением того, что 30 мг материала Примера 5 (GOBAC), 3 мг BAC и 30 мл деионизированной воды добавлялись в пробирку объемом 50 мл для получения суспензии с концентрацией 1 мг/мл GOBAC и 0,1 мг/мл BAC. Состав GOBAC по элементному анализу выглядит следующим образом: 90% GO (27 мг) и 10% BAC (3 мг).

Таблица 9 показывает составы проанализированных образцов и концентрации BAC, обнаруженные в соответствующих надосадочных жидкостях.

Таблица 9

	Пример UV.1 GO	Пример UV.2 GOBAC	Пример UV.3 GO+BAC	Пример UV.4 GOBAC+BAC
Полная концентрация GO и BAC [мг/мл]	0,9 ^b	1,0	1,0	1,1
GO [мг/мл]	0,9	0,9	0,9	0,9
BAC в связанной форме ^a [мг]	0,0	0,1	0,0	0,1
BAC в свободной форме ^a [мг]	0,0	0,0	0,1	0,1
Поглощение на волне 262 нм [произв.ед.]	--	0,08444	0,11725	0,16019
BAC в надосадочной жидкости [мг/мл]	0,0	0,010	0,013	0,018
Высвобожденный BAC [%]	0	10%	13%	9%

^a на 1 мл раствора ^bBAC: 0 мг

Результаты, приведенные в Таблице 9, показывают, что аддукты, содержащие GO, (т.е. GOBAC и GO+BAC) высвобождают незначительное количество BAC. Это особенно верно в случае GOBAC, аддукта, в котором BAC связан с GO ионной связью, и который высвобождает только 10% BAC. Это также верно в случае GO+BAC и GOBAC+BAC, которые высвобождают 13% и 9% соответственно. Умеренное высвобождение BAC

указывает на то, что при использовании этих аддуктов в резиновом изделии они могут оказывать пролонгированный противомикробный эффект. Также очевидна особая стабильность аддуктов, содержащих GOBAS.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления оксида графена, включающий:

подвержение водной дисперсии графита стадии расслаивания с помощью перемешивания с высоким усилием сдвига на скорости, равной или больше чем 3000 об/мин, и стадии окисления окислителем, выбираемым из перекиси водорода, необязательно смешанной с уксусной кислотой, гидроксида калия, а также их смесей,

в котором стадия расслаивания графита может предшествовать стадии окисления, следовать за ней или выполняться одновременно со стадией окисления.

2. Способ по п. 1, включающий следующие стадии:

а. подвержение водной дисперсии графита перемешиванию с высоким усилием сдвига на скорости, равной или больше чем 3000 об/мин, с получением графена;

б. осуществление контакта упомянутого графена с водным раствором, содержащим по меньшей мере один окислитель, с получением оксида графена, причем этот окислитель выбирают из перекиси водорода, необязательно смешанной с уксусной кислотой, гидроксида калия, а также их смесей.

3. Способ по п. 1, включающий следующие стадии:

а. осуществление контакта графита с водным раствором, содержащим по меньшей мере один окислитель, с получением окисленного графита, причем этот окислитель выбирают из перекиси водорода, необязательно смешанной с уксусной кислотой, гидроксида калия, а также их смесей;

б. подвержение водной дисперсии упомянутого окисленного графита перемешиванию с высоким усилием сдвига на скорости, равной или больше чем 3000 об/мин, с получением упомянутого оксида графена.

4. Способ по п. 3, в котором стадию б выполняют одновременно со стадией а путем подвержения дисперсии упомянутого графита в упомянутом водном растворе, содержащем упомянутый окислитель, перемешиванию с высоким усилием сдвига на скорости, равной или больше чем 3000 об/мин.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором упомянутый по меньшей мере один окислитель представляет собой перекись водорода, необязательно смешанную с уксусной кислотой.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором упомянутая скорость перемешивания равна или больше чем 4000 об/мин, предпочтительно 4000-9000 об/мин, и более предпочтительно 5000-7000 об/мин.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором упомянутый графит имеет площадь поверхности в диапазоне 330-500 м²/г, определенную с помощью способа ASTM D6556.

8. Способ по любому из пп. 1-7, который включает:

- осуществление контакта упомянутого оксида графена с водным раствором щелочных ионов с получением оксида графена в щелочной форме;

- осуществление контакта упомянутого оксида графена в щелочной форме с водным раствором соли четвертичного аммония с получением аддукта оксида графена и катиона

четвертичного аммония.

9. Способ по п. 8, в котором упомянутую соль четвертичного аммония выбирают из: галогенида бензалкония, галогенида полидиаллилдиметиламмония, а также их смесей.

10. Оксид графена, получаемый способом по любому из пп. 1-9.

11. Композиция каучукового латекса, содержащая каучуковый латекс, в котором диспергирована противомикробная добавка, содержащая по меньшей мере оксид графена по п. 10.

12. Композиция по п. 11, в которой упомянутая противомикробная добавка содержит по меньшей мере одно противомикробное вещество, отличающееся от упомянутого оксида графена.

13. Композиция по п. 12, в которой упомянутое противомикробное вещество выбирают из: соли четвертичного аммония; полигликоля с молекулярной массой в диапазоне 200-12000 г/моль; полисахарида, имеющего противомикробные свойства, предпочтительно хитозана, галактана, маннана и ламинарина; иона металла, имеющего противомикробные свойства, предпочтительно иона серебра, иона натрия и иона цинка; хлорированного изотиазола; а также их смесей.

14. Композиция по п. 12 или 13, в которой упомянутое по меньшей мере одно противомикробное вещество, отличающееся от упомянутого оксида графена, представляет собой хлорид бензалкония.

15. Резиновое противомикробное изделие, содержащее противомикробную добавку, содержащую оксид графена, которое сформировано из композиции каучукового латекса по любому из пп. 11-14.

16. Противомикробное резиновое изделие по п. 15, выбираемое из: перчатки, раскладушки, катетера, хирургической дренажной трубки, презерватива, противозачаточной диафрагмы, купальной шапочки и матраса.

17. Применение оксида графена по п. 10 для придания резине противомикробных свойств, необязательно в комбинации по меньшей мере с одним противомикробным веществом, отличающимся от упомянутого оксида графена.

18. Способ производства противомикробного резинового изделия, включающий стадии:

i. смешивания каучукового латекса с водной дисперсией, содержащей оксид графена, полученный способом по любому из пп. 1-9, с получением латексной смеси;

ii. нанесения латексной смеси со стадии i на поверхность формы;

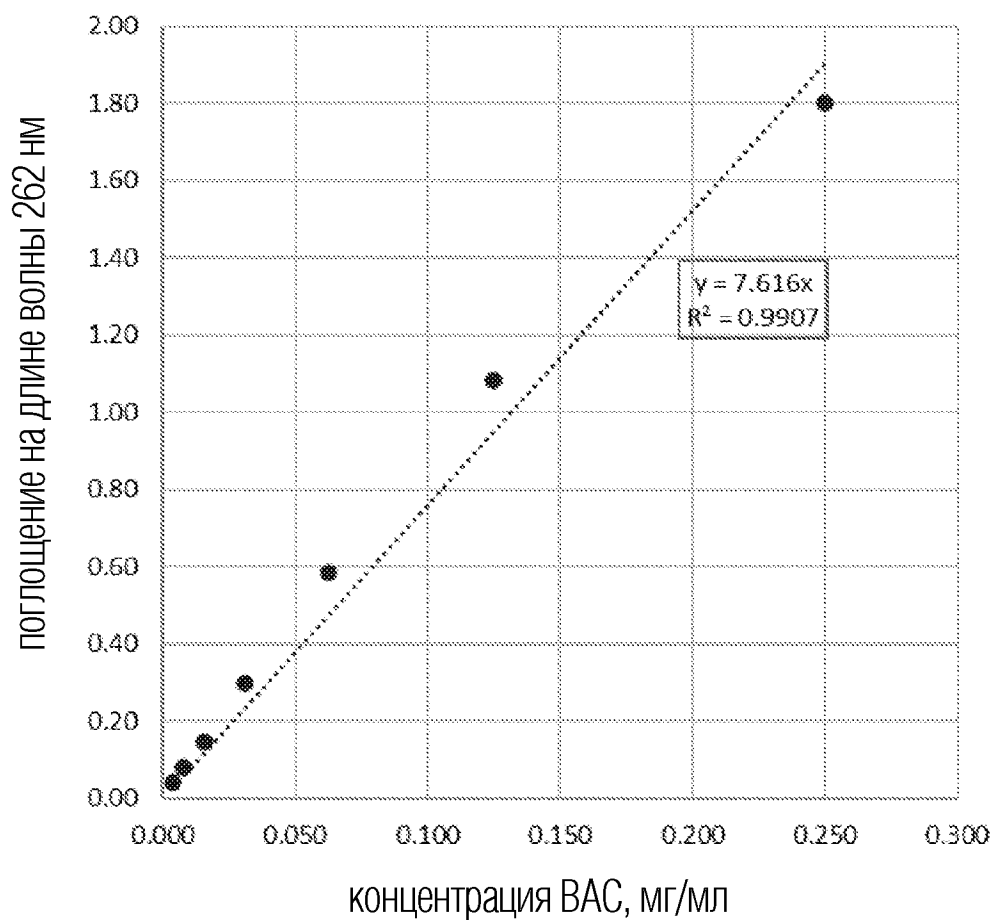
iii. испарения воды из упомянутой латексной смеси;

iv. удаления противомикробного резинового изделия из формы.

По доверенности

1/1

ФИГ. 1



ФИГ. 2

