



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0004353

(51) **C08K 3/08**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2021-00404

(22) 05/10/2021

(45) 27/10/2025 451

(43) 27/12/2021 405A

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Cao Xuân Thắng (VN).

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU KHÁNG KHUẨN NANO COMPOZIT
AGZRP/PP (SILVER ZIRCONIUM PHOSPHATE - POLYPROPYLEN)**

(21) 2-2021-00404

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu kháng khuẩn nano compositpAgZrP/PP (silver zirconium phosphate-polypropylen) và quy trình chế tạo vật liệu kháng khuẩn với thành phần là bột nano AgZrP chiếm 5% về khối lượng được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với hàm lượng bạc chiếm 5% khối lượng với nhựa Polypropylen chiếm 95% về khối lượng của vật liệu nano composit. Vật liệu kháng khuẩn nano composit AgZrP/PP có khả năng kháng khuẩn tốt với các loại khuẩn *E. coli*, *S. aureus* với thời gian ngắn và tuổi thọ kháng khuẩn lâu dài.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích này đề cập đến lĩnh vực vật liệu mới, cụ thể là vật liệu kháng khuẩn nano compozit trên cơ sở nền nhựa polypropylen (PP) và bột nano AgZrP được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Cụ thể hơn, sáng chế đề vật liệu kháng khuẩn nano compozit trên nền nhựa PP và bột nano AgZrP (sử dụng 5% khối lượng) có khả năng diệt khuẩn *E. coli* (>99,9%) và diệt khuẩn hoàn toàn khuẩn *S. aureus* sau 24 giờ.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Đã có nhiều công trình công bố về vật liệu bột nano AgZrP với khả năng kháng khuẩn cao. Bột nano AgZrP có kích thước khoảng 200 - 800 nm, với khả năng diệt khuẩn 99,9% *E. coli* và diệt khuẩn *S. aureus* sau 8 giờ.

Vật liệu nano AgZrP được nghiên cứu từ rất sớm, năm 2007 nhóm nghiên cứu Shaozao TAN và cộng sự đã nghiên cứu và chế tạo thành công vật liệu silver zirconium phosphate (AgZrP) bằng phương pháp trao đổi ion Ag^+ và Na^+ đối với chất mang Sodium zirconium phosphate ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$). Sản phẩm bột AgZrP đã được tổng hợp bằng phương pháp trên cho thấy hoạt tính kháng khuẩn phổ rộng và có tác dụng kéo dài. Đặc biệt khả năng kháng khuẩn *E. coli* > 99,9% và diệt hoàn toàn khuẩn *S. aureus* sau 8 giờ tiếp xúc. Sản phẩm bột được định hướng ứng dụng trong các loại sợi và gốm kháng khuẩn (theo các công trình đã công bố: 1). Antibacterial activity of silver-carried sodium zirconium phosphate prepared by ion-exchange reaction. Journal of the Ceramic Society of Japan 116 [6] 767-770 2008; 2). Antibacterial activity of silver-carried sodium zirconium phosphate prepared by ion-exchange reaction. Journal of the Ceramic Society of Japan 116 [6] 767-770 2008; 3). Study on the heat-treating process of silver-Carried antibacterial Agent. Journal of the ceramic society of Japan 115 [4] 269-271 (2007); 4). Study on the stability of antibacterialsilver-carried zirconium phosphate. MSAIJ, 4(4), 2008 [313-316]).

Năm 2010, nhóm nghiên cứu Toemsak Srihirin và các cộng sự đã nghiên cứu chế tạo thành công sợi kháng khuẩn Nilon 6,10 có sử dụng bột AgZrP thương mại để sử dụng làm vật liệu vệ sinh nha khoa. Loại sợi này có khả năng kháng khuẩn cao đối với các loại khuẩn *S. mutans* và *L. Cesei* (theo công trình đã công bố: Preparation and Antimicrobial Effect of AgZrP/Nylon 6,10 Fibers Used as Dental Hygiene Materials. Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app.34603).

Theo patent số CN102239887A năm 2010 đã đưa ra phương pháp tổng hợp bột nano zirconium phosphat mang các hạt bạc có khả năng kháng khuẩn. Các hạt bạc được hấp phụ lên vật liệu mang nano zirconium phosphat có sử dụng các loại chất hoạt động bề mặt như PVA, CMC, Span-60, Tween-60. Sản phẩm bột có khả năng kháng khuẩn *E. coli* và *S. aureus*.

Năm 2017 trong patent WO2017092234A1 ứng dụng tính kháng khuẩn của bột nano AgZrP để chế tạo vật liệu sợi polyester kháng khuẩn. Vật liệu bột nano AgZrP có cấu trúc xốp được phân tán trên nền nhựa polyester và được kéo thành sợi. Vật liệu sợi thành phẩm có khả năng kháng khuẩn *E. coli* > 99,9%; khuẩn *S. aureus* > 95% và vi khuẩn *Candida albicans* > 70%; số lần giặt vải > 100 lần.

Đối với loại vật liệu AgZrP chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion và có sử dụng các chất hoạt động bề mặt nên việc tối ưu hóa để chế tạo vật liệu mang zirconium phosphat mang được tối đa các hạt bạc là vấn đề quan trọng và khó điều kiện đồng thời việc sử dụng các loại chất hoạt động bề mặt sẽ làm tăng thêm giá thành chi phí cho sản phẩm và cũng gây khó khăn cho quá trình sản xuất bột nano kháng khuẩn AgZrP ở quy mô lớn. Vấn đề nâng cao hiệu quả kháng khuẩn của vật liệu chính khối lượng các hạt bạc được mang trên nền vật liệu chất mang thông qua các điều kiện tổng hợp, tỷ lệ về khối lượng của các chất nguyên liệu ban đầu tham gia quá trình phản ứng hóa học. Vì vậy việc thay đổi phương pháp tổng hợp và tỷ lệ các muối tiền chất ban đầu chứa Zirconium và muối phosphat cũng như hàm lượng ion bạc sử dụng là yếu tố quan trọng và quyết định đến chất lượng của sản phẩm bột.

Giải pháp hữu ích này đưa ra vật liệu nano silver zirconium phosphat (AgZrP) với vật liệu chất mang được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (xem hình 1). Trước

khí cho hấp phụ ion bạc (sử dụng 5% khối lượng) cần phải có quá trình lọc rửa kỹ, sấy khô để đảm bảo lượng ion bạc được hấp phụ hết lên trên vật liệu mang. Kích thước trung bình của bột nano AgZrP khoảng vài chục nm và có khả năng kháng khuẩn *E. coli* >99,9% và diệt khuẩn hoàn toàn vi khuẩn *S. aureus* sau 8 giờ tiếp xúc.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích này là đưa ra vật liệu nano composit AgZrP/PP, trong đó có cải thiện khả năng kháng khuẩn của nhựa PP. Khi kết hợp hai vật liệu với nhau, phân tán đều bột nano AgZrP trên nền nhựa PP bằng máy trộn nhựa trực vít, kích thước hạt nano AgZrP khoảng 200 – 500 nm (xem hình 2). Thành phần của các nguyên tố trong mẫu bột gồm các nguyên tố Zr, Ag, P, O ngoài ra không còn các nguyên tố lạ khác được thực hiện qua phép phân tích EDS mẫu bột AgZrP (xem hình 3).

Giải pháp hữu ích đề xuất vật liệu nano composit AgZrP/PP với các thành phần như sau: bột nano AgZrP có kích thước trung bình khoảng 200-300 nm và sử dụng 5% khối lượng so với khối lượng của nhựa polypropylen (PP). Quá trình trộn hợp được thực hiện trên máy đùn trực vít với nhiệt độ gia công từ 210 – 220°C để tạo hạt nhựa (nano composit). Vật liệu theo giải pháp hữu ích này khác biệt ở chỗ: các hạt nano AgZrP được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và vật liệu nano composit AgZrP/PP tạo thành vật liệu nhựa có khả năng kháng khuẩn tuyệt vời đối với các loại khuẩn thông thường như *E. coli*, *S. aureus*. Đặc biệt các hạt nhựa được tạo thành từ vật liệu nano composit AgZrP/PP có khả năng gia công thành các sản phẩm nhựa dân dụng mà vẫn giữ nguyên được khả năng kháng khuẩn của các sản phẩm nhựa thành phẩm.

Các dấu hiệu và các ưu điểm nêu trên và khác nữa của vật liệu nano composit AgZrP/PP theo giải pháp hữu ích này sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây có dựa vào các hình kèm theo qua ví dụ thực hiện, phần mô tả dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa mà không làm giới hạn phạm vi ứng dụng của giải pháp hữu ích

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là quy trình tổng hợp bột nano AgZrP (Silver Zirconium phosphate) bằng phương pháp đồng kết tủa.

Hình 2 là ảnh SEM thể hiện cấu trúc của vật liệu nano lai AgZrP.

Hình 3 là phân tích EDS thành phần nguyên tố mẫu bột AgZrP.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Vật liệu này được chế tạo theo phương pháp bao gồm các công đoạn:

Bước 1: Muối $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ được hòa vào nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt.

Bước 2: Muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ được hòa vào nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt.

Bước 3: Khuấy trộn dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vào dung dịch $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ thu được kết tủa trắng.

Bước 4: Rửa nước nhiều lần và lọc hút chân không thu được bột trắng còn ướt.

Bước 5: Sấy khô ở nhiệt độ $80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ trong vòng 24 giờ.

Bước 6: Muối AgNO_3 được hòa vào nước cất và thêm dung dịch NH_4OH thu được dung dịch trong suốt.

Bước 7: Cho từ từ bột đã sấy khô ở 100°C vào dung dịch AgNO_3 ở điều kiện khuấy nhiệt độ thường trong vòng 6 giờ (công đoạn hấp thụ ion Ag lên bột).

Bước 8: Lọc, rửa nước sạch nhiều lần để thu bột ở bước 7.

Bước 9: Đặt chế độ nung bột lên 900°C duy trì 2 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 2-3 độ/phút.

Bước 10: Nghiền bột sau nung và cho qua hệ thống sàng lưới 500 mesh để thu được sản phẩm bột mịn có kích thước nano mét.

Bước 11: Trộn bột nano AgZrP với nhựa Polypropylen (PP) trên máy đùn trục vít để tạo hạt nhựa (sản phẩm nano composit AgZrP/PP) ở nhiệt độ $210 - 220^\circ\text{C}$.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Để tạo ra 300g vật liệu kháng khuẩn nano composit AgZrP/PP cần làm theo quy trình sau:

- Cân chính xác 19,3 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ được hòa vào 250 ml nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt.
- Cân chính xác 10,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ được hòa vào 100 ml nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt.
- Đổ từ từ dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vào dung dịch $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ trong thiết bị khuấy thu được dung dịch A có kết tủa trắng. Thời gian kết thúc công đoạn khuấy này 1 giờ.

- Rửa nước nhiều lần và lọc hút chân không thu được bột trắng còn ướt.
- Sấy khô ở nhiệt độ 80°C – 100°C trong vòng 24 giờ (quá trình này rất quan trọng nhằm loại bỏ ion Cl^{-}).
- Cân chính xác 0,5 g AgNO_3 được hòa vào 50 ml nước cất và thêm 1-2 ml NH_4OH thu được dung dịch B trong suốt.
- Cho từ từ bột đã sấy khô ở 100°C vào dung dịch AgNO_3 ở điều kiện khuấy nhiệt độ thường trong vòng 6 - 12 giờ (công đoạn hấp thụ ion Ag lên bột).
- Lọc bột sau quá trình khuấy.
- Đặt chế độ nung bột lên 900°C duy trì 2 giờ (quá trình đặt nung bột chia làm hai giai đoạn từ nhiệt độ môi trường đến 250°C giữ trong 2 giờ và giai đoạn 2 nâng nhiệt từ 250°C đến 900°C). Đặc biệt chú ý tốc độ tăng nhiệt nên cài đặt ở tốc độ nâng nhiệt là 2-3 độ/phút.
- Nghiền bột sau quá trình nung trên máy nghiền bi sau đó cho qua hệ thống sàng lưới 500 mesh để thu thành phẩm bột (khối lượng bột thu được đạt khoảng 15g).
- Trộn hạt nhựa PP với bột AgZrP trên máy trộn trực vít với tỷ lệ về khối lượng bột nano AgZrP chiếm 5% so với khối lượng của nhựa PP. Quá trình trộn bột nano AgZrP với nhựa PP được thực hiện trên máy trộn trực vít ở nhiệt độ $210 - 220^{\circ}\text{C}$ để các hạt bột nano AgZrP phân tán đều trên nhựa.

Hiệu quả giải pháp hữu ích đạt được

Vật liệu nano composit AgZrP/PP được tạo hạt nhựa và hạt nhựa này có khả năng kháng khuẩn tốt. Khả năng kháng khuẩn với loại khuẩn *E. coli* là 99,9% và khuẩn *S. aureus* 100% sau thời gian tiếp xúc 8 giờ. Và khả năng kháng khuẩn của hạt nhựa này với tuổi thọ trong thời gian dài.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình chế tạo vật liệu kháng khuẩn nano composit AgZrP/PP (silver zirconium phosphate/polypropylen) bao gồm các bước sau:

bước 1: muối $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ được hòa vào nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt;

bước 2: muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ được hòa vào nước cất và khuấy đến khi thu được dung dịch trong suốt;

bước 3: khuấy trộn dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vào dung dịch $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ thu được kết tủa trắng;

bước 4: rửa nước nhiều lần kết tủa trắng và lọc hút chân không thu được bột trắng còn ướt;

bước 5: sấy khô bột trắng còn ướt ở nhiệt độ 80°C - 100°C trong vòng 24 giờ;

bước 6: muối AgNO_3 được hòa vào nước cất và thêm dung dịch NH_4OH thu được dung dịch trong suốt;

bước 7: cho từ từ bột trắng còn ướt đã sấy khô ở 80 - 100°C vào dung dịch thu được ở bước 6 ở điều kiện khuấy nhiệt độ thường trong vòng 6 giờ (công đoạn hấp thụ ion Ag lên bột);

bước 8: lọc và rửa nước sạch nhiều lần để thu bột ở bước 7;

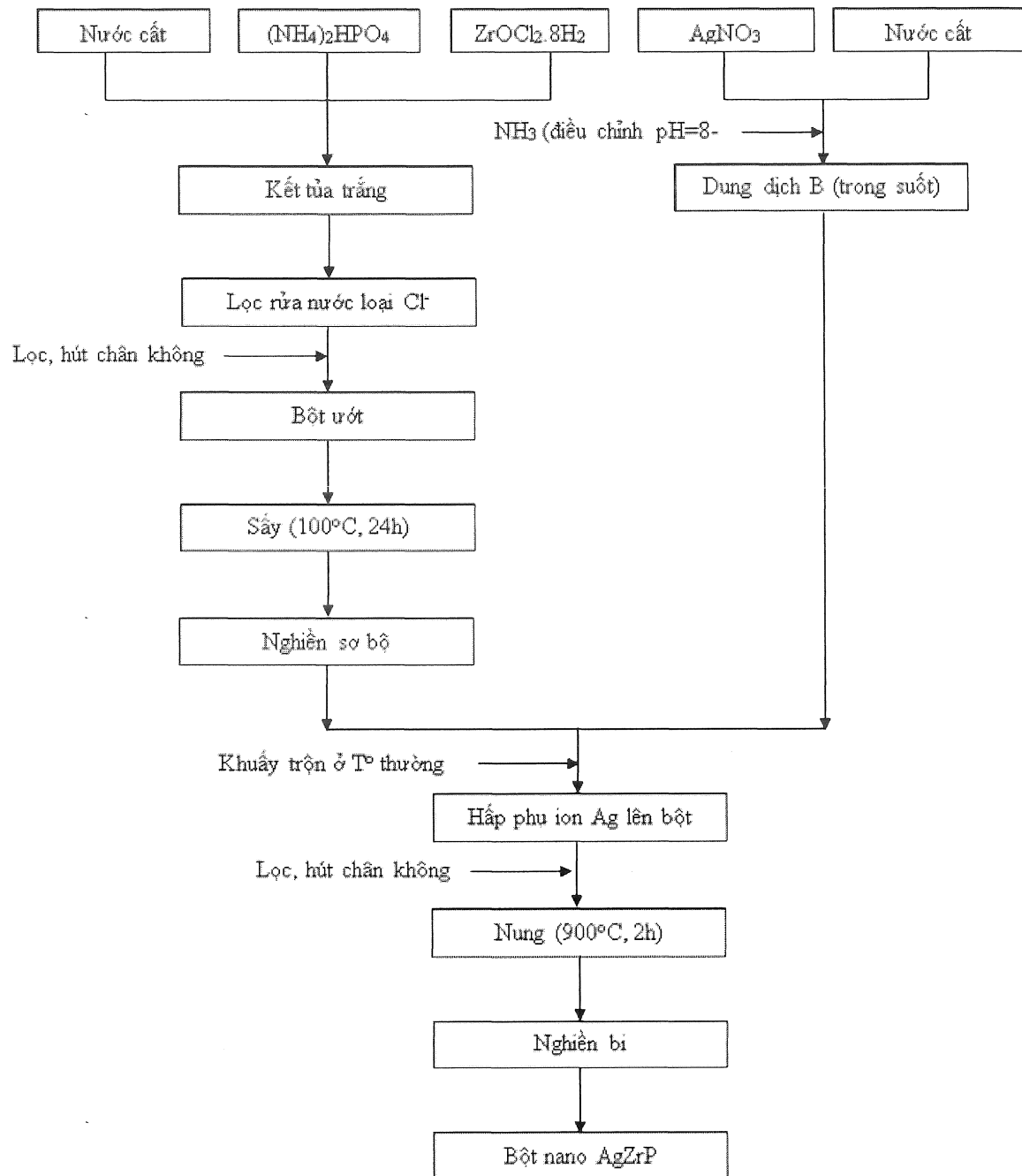
bước 9: đặt chế độ nung bột thu được ở bước 8 lên 900°C duy trì 2 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 2 - 3 độ/phút;

bước 10: nghiền bột sau nung ở bước 9 và cho qua hệ thống sàng lưới 500 mesh để thu được sản phẩm bột mịn có kích thước nano mét (bột nano AgZrP);

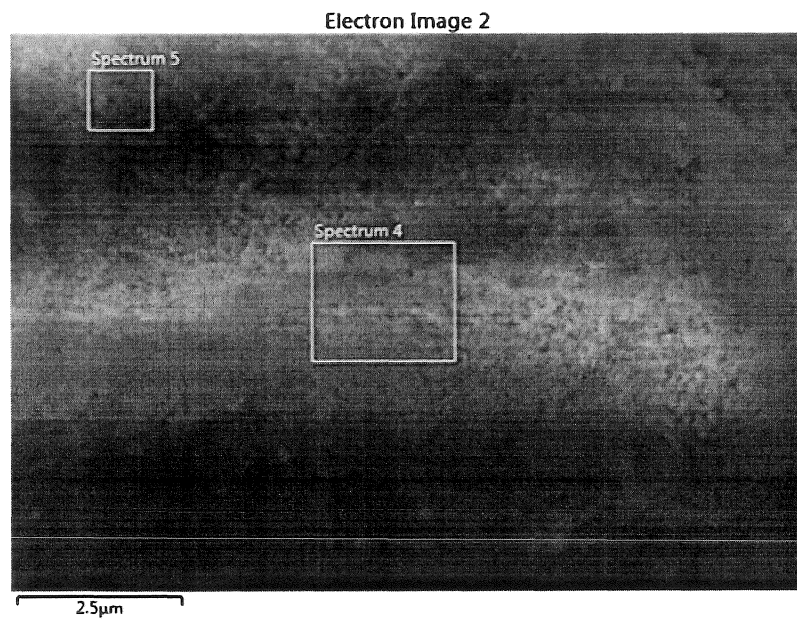
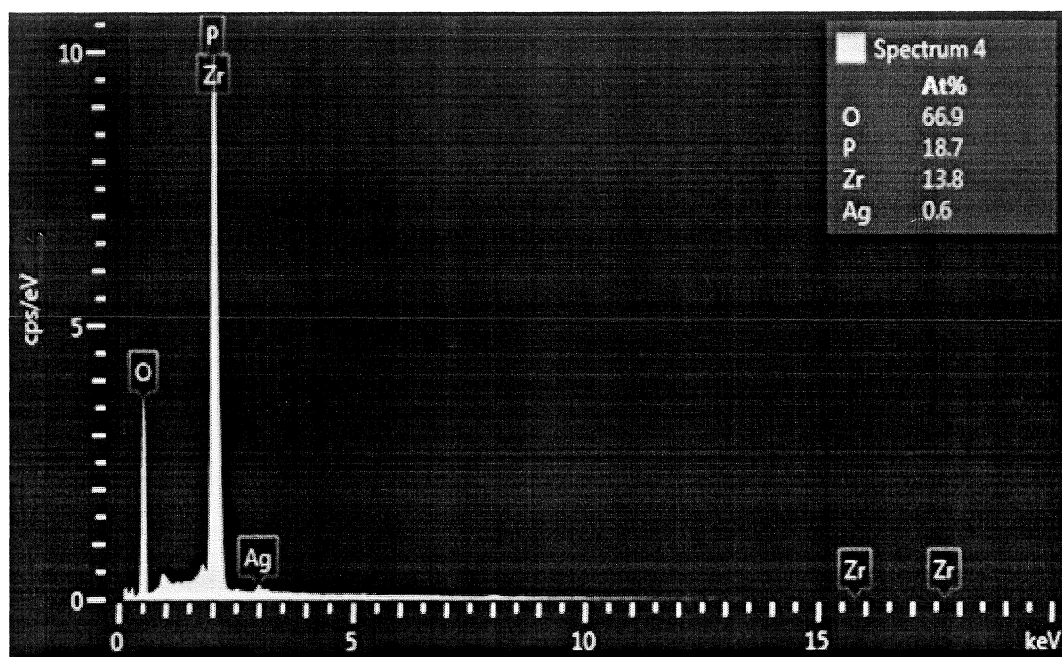
bước 11: trộn bột nano AgZrP thu được ở bước 10 với nhựa polypropylen (PP) trên máy đùn trục vít để tạo vật liệu kháng khuẩn nano composit AgZrP/PP ở nhiệt độ 210 - 220°C .

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bột nano AgZrP có hàm lượng bạc (Ag) chiếm 5% khối lượng bột thành phẩm.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu kháng khuẩn nano composit AgZrP/PP (silver zirconium phosphate-polypropylen) thu được chứa thành phần về khối lượng của bột nano AgZrP là 5% so với khối lượng nhựa PP.



Hình 1

*Hình 2**Hình 3*