



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00640

(22) Data de depozit: 23.07.2010

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. 3/2011

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• BURUIANĂ TINCA, BD. INDEPENDENȚEI
NR. 11, BL.A1-4, SC.C, AP. 11, IAȘI, IS, RO;

• MELINTE VIOLETA,
STR. TITU MAIORESCU NR.4, BL. X 1,
AP.39, IAȘI, IS, RO;
• BURUIANĂ EMIL, BD. INDEPENDENȚEI
NR. 11, BL.A1-4, SC.C, AP. 11, IAȘI, IS, RO;
• MIHAI AURA, BD. DACIA NR.3, BL.DA2,
ET.3, AP.11, IAȘI, IS, RO

(54) ACOPERIRI POLIMERE ANTIMICROBIENE PE SUPORT
TEXTIL ȘI PROCEDU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de acoperire antimicrobiană și la un procedeu de protejare a unor suporturi textile. Compoziția conform invenției cuprinde o combinație de tip monomer/macromer cu grupări piperaziniu/piridiniu, alcătuită din 1...5% uretan- dimetacrilat cationic, 80...85% oligo-uretan dimetacrilati flexibili, 5...10% triacrilat și fotoinițiator 1%, 2,2- dimetoxi-1,2-difeniletan -1-onă într-o cantitate minimă de clorură de metilen. Procedeu conform invenției constă din

aplicarea compoziției fluide, prin turnare, pe un suport textil compus din 50% bumbac și 50% celofibră, la temperatura camerei, cu inițierea reacției de fotopolimerizare inițiată - UV, utilizând o lampă cu vapori de mercur de înaltă presiune, timp de 3...5 min, până la formarea rețelei polimerice antimicrobiene.

Revendicări: 1
Figuri: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2010 00640
Data depozit	23.07.2010

Descrierea invenției:

Prezenta invenție se refera la prepararea uretan-dimetacrilatilor continand inelul de piperazina sau piridina cuaternizat cu alchil halogenuri (bromuri/ioduri de octil, decil, dodecil) ca potentiali inhibitori ai cresterii bacteriilor, precum si la un procedeu de obtinere a unor amestecuri fotopolimerizabile destinate aplicatiilor textile, in care monomerii/macromerii biocizi sunt utilizati ca agenti antimicrobieni intr-o concentratie relativ mica (1-5%), astfel ca dupa depunerea pe suport textil si iradierea UV a acestora, materialele rezultate sa corespunda aplicatiei vizate, si anume cel al realizarii de acoperiri biocide pe suporturi textile.

Este cunoscut faptul ca dezvoltarea de patogeni rezistenti sau chiar multirezistenti fata de o serie de antibiotice, a devenit o problema majora a medicinei moderne, un rol important revenind, in acest context, chimiei biopolimerilor cu functionalitate specifica privind protectia fata de bacterii/fungi si alte microorganisme [1]. Unul din avantajele utilizarii biocizilor polimerici este sustinut de faptul ca insasi structura macromoleculara a acestora ar putea oferi eficienta si selectivitate mai inalta pentru un spectru larg de microorganisme patogene, la un timp scurt de contact, durata de actiune prelungita, la care se adauga absenta toxicitatii, stabilitate chimica si nepatrunderea acestora in piele [2]. De importanta deosebita este elaborarea de materiale textile si fibroase in care solutiile propuse sa confere acestora protectie fata de bacterii/fungi/microorganisme in scopuri estetice, medicale si igienice [3, 4]. Din aceste considerente, tratamentul antimicrobian a devenit rapid o metoda standard pentru unele categorii de materiale textile cum ar fi cele utilizate in medicina, institutii si igiena. Posibilitatile de tratament implica modificarea polimerului in timpul obtinerii, utilizarea de agenti bioactivi in topitura/solutie sau in procesul de finisare, insa in majoritatea cazurilor mecanismele prin care agentii antimicrobieni asigura protectia textilelor se bazeaza in principiu, pe eliberare controlata.

O solutie incurajatoare ar putea fi oferita de exploatarea polimerilor antimicrobieni [5] continand grupari cuaternare de tip "oniu" (sulfoniu, fosfoniu, amoniu) care adesea, au prezentat o bioactivitate imbunatatita comparativ cu analogii monomerici. Pe de alta parte, s-a observat ca o parte din polimerii testati au si dezavantaje raportate in principal la valorile masei moleculare si a indicelui de polidispersitate relativ largi, cu efect asupra bioactivitatii ca si a toxicitatii.

In acest sens, sunt citate in literatura tesaturile de polipropilena sau bumbac in care activitatea antimicrobiana este indusa de prezenta compusilor de amoniu introdusi prin tehnici de grefare/finisare [6,7]. Data fiind absenta informatiilor privind actiunea polimerilor cuaternari obtinuti prin tehnici de fotopolimerizare pe suprafata unui material textil, dezvoltarea de noi compusi capabili sa elimine/reduca infectiile bacteriene, ca si intelegerea actiunii biocide a fotopolimerizatelor cationice este o problematica de real interes si de actualitate.

Problema propusa spre rezolvare in aceasta invenție consta in identificarea de structuri de tip amoniu/piridiniu din familia dimetacrilatilor uretanici fotopolimerizabili

(UDMA-N⁺P), care au fost sintetizati utilizand conceptul chimiei ionomerilor, precum si in stabilirea variantei structurale si compositionale optime de lucru, care sa permita obtinerea pe un suport textil a unor acoperiri polimere compacte de grosime controlata (sub 0.1 mm) cu proprietati fizico-chimice si mecanice imbunatatite, in tandem cu activitatea biocida a acestora dependenta de contactul direct al microbilor (E. Coli, S. Aureus) cu agentul chimic activ existent in structura copolimerilor reticulati.

Procedeul descris inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca propune utilizarea de amestecuri fotopolimerizabile in care se introduc dimetacrilati biocizi (1-5%) avand structura si masa moleculara variabila, alaturi de o combinatie bine omogenizata de oligo-uretan dimetacrilati flexibili (80-85%), triacrilat (5-10%) si Irgacure 651 (1%, dizolvat intr-o cantitate minima de clorura de metilen) dupa care are loc depunerea prin turnare uniforma a compozitiei fluide pe suport textil (50% bbc/50% celofibra), si se continua cu fotopolimerizarea monomerilor/macromerilor sub actiunea radiatiei UV (lampa cu vapori de mercur de presiune inalta) pana la obtinerea de filme subtiri (dupa 3-5 min iradiere), specifice unei acoperiri polimere flexibile.

Aplicarea inventiei pune in evidenta cateva avantaje:

- (i) obtinerea de materiale de acoperire noi, pe baza de fotopolimerizate utilizand uretan dimetacrilati de tip macromer/monomer cu grupari de piperaziniu/piridiniu, oligo-uretan dimetacrilati flexibili, triacrilat, si Irgacure 651, iar ca sursa de iradiere, o lampa cu vapori de mercur de presiune inalta
- (ii) se valorifica proprietatea biocida a structurilor "oniu" introduse in uretan dimetacrilatii sintetizati cu scopul de a inhiba cresterea bacteriilor pe suprafata materialelor textile pe care sunt obtinute acoperirile polimere in urma expunerii la radiatii UV/vis a amestecului de monomeri depus prin procedeul clasic de turnare
- (iii) se imbunatatesc proprietatile materialelor rezultate, dintre care mentionam
aderenta la suprafata materialului textil, hidrofilia acoperirii formate si proprietatile mecanice.

Procedeul de obtinere a compozitiei fluide consta in amestecarea componentelor monomere/macromere in rapoartele riguros stabilite, in care in jur de 1% Irgacure 651 si 1-5% uretan-dimetacrilat cationic este incorporat la temperatura camerei, timp de 1-2 min pentru a evita reactia de polimerizare a functiunilor metacrilice. Dupa amestecare, compozitia respectiva se toarna pe un suport textil (50% BBC/50% celofibra), si se continua cu reactia de fotopolimerizare initiata-UV, utilizand o lampa cu vapori de mercur de presiune inalta. In paralel, s-au realizat aceleasi acoperiri depuse pe suport de sticla pentru a putea fi caracterizate din punct de vedere al hidrofiliei si proprietatilor mecanice ale retelei copolimere formate care include catenele polimetacrilice si/sau uretan-acrilice reticulate avand grupari de piperaziniu/piridiniu in structura, al caror mod de actiune la contactul cu bacteria (E. Coli, S. Aureus) a fost stabilit si evaluat in ambele situatii.

Se prezinta, in continuare, patru exemple de obtinere a dimetacrilatilor uretanici cu inele de piperaziniu/piridiniu impreuna cu procedeul de incorporare a acestora in amestecuri fotopolimerizabile conform inventiei, cu referire la structurile propuse ca agenti antimicrobieni, si la Fig. 1, si Figura 2, care reprezinta:

- ca structura, compusii biocizi propusi apartin uretan-dimetacrilatilor cu grupe de tip "oniu" a caror activitate biocida poate fi exploatata in obtinerea de acoperiri fotopolimerizate (conform punctelor a, b, c), in care se poate opera prin:
 - a) variatia structurii diizocianatului in reactia de aditie a gruparii izocianice la functiunea hidroxil a componentei de tip diol;
 - b) variatia structurii macrodiolului (ex. polieter, poliester) si a masei moleculare a acestuia;
 - c) variatia naturii contraionului (Br, I) si a lungimii lantului alchil (C8, C10, C12) atasat prin reactia de cuaternizare a atomului de azot piperazinic/piridinic

- Fig. 1, curba fotoDSC pentru compozitia fotopolimerizabila F1 formata din macromerul cu grupari de piperaziniu (UDMA-N⁺P1), alaturi de un dimetacrilat flexibil non-ionic continad ca spatiator secventa de polieter/poliester (UDMA-1) si triacrilat, care reflecta variatia gradului de conversie a functiunii metacrilice din amestecul supus fotopolimerizarii in prezenta de Irgacure 651, utilizat ca initiator (a) si a vitezei de fotopolimerizare (b) cu timpul de iradiere UV.

- Fig. 2, imagini ale acoperii fotopolimere F1 depusa pe substrat textil vizualizata prin microscopie optica in lumina polarizata, si rezultatul testarii antimicrobiene a filmului de polimer la contactul cu S. Aureus.

Exemplul 1. Pentru sinteza macromerului cationic fotopolimerizabil se utilizeaza reactia de poliadiitie treptiforma, reactionand 0.5 mmoli polieter polioliol de masa moleculara medie 1000 (poli(etilen oxid) diol), 2 mmoli izoforon diizocianat si 0.5 mmoli diol cu grupari de piperaziniu la temperatura de 60-65 °C, in mediu de DMF anhidru si in prezenta de catalizator (0.5 % dibutilstaniu dilaurat), timp de 6 ore, dupa care prepolimerul format cu grupe izocianice finale este reactionat cu 2 mmoli de 2-hydroxietil metacrilat (HEMA) la o temperatura in jur de 40 °C, timp de 24 ore. Produsul rezultat(UDMA-N⁺P1) este purificat prin precipitare repetata in eter etilic.

Se amesteca apoi 0.04 g de uretan dimetacrilat (UDMA-N⁺P1) cu 0.34 g uretan dimetacrilat pe baza de polieter, diizocianat si HEMA (UDMA-1), 0.04 triacrilat (TA) si Irgacure 651, dupa care se toarna compozitia fluida pe substrat textil, reactia de fotopolimerizare realizandu-se prin iradierea monomerilor cu o lampa cu vapori de mercur de presiune inalta timp de 3-5 min pana la formarea retelei polimere interpenetrate constituita din uretan dimetacrilati si triacrilat, utilizat ca si co-monomer

fotoactiv. Proprietatile acoperirii (F1) rezultata prin fotopolimerizare sunt monitorizate prin experimente fotoDSC realizate pe amestecul de monomeri/macromeri si determinari ale proprietatilor privind hidrofilia si parametrii mecanici ai filmelor polimere (desprinse de pe un suport de sticla).

Exemplul 2. Se reactioneaza izoforon diizocianatul (2 mmoli) cu diolul cu grupari de piperaziniu (1 mmol) in conditii experimentale asemanatoare Ex. 1, dupa care este realizata reactia de blocare a gruparilor izocianice din prepolimerul format cu gruparile hidroxil din HEMA (2 mmoli). Dupa purificare, 0.02 g din monomerul obtinut (UDMA-N⁺P2) se incorporeaza in amestecul de monomeri dat in ex. 1, care dupa depunere pe substrat textil si iradiere conduce la formarea acoperirii (F2), urmarita si evaluata prin aceleasi tehnici.

Exemplul 3. Se reactioneaza poli(tetrametile oxid) diol de masa moleculara 1000 (0.5 mmol) cu izoforon diizocianat (2 mmoli) si diol cu grupari piridiniu (0.5 mmol) in conditii experimentale asemanatoare Ex. 1, dupa care este realizata reactia de blocare a gruparilor izocianice din prepolimerul format cu gruparile hidroxil din HEMA (2 mmoli). Dupa purificare, o parte din produsul obtinut (UDMA-N⁺P3) se introduce in compozitia in care exista macromerul flexibil, triacrilat si Irgacure, apoi are loc depunerea compozitiei fluide urmata de fotopolimerizare cu formarea unei acoperiri F3, ale carei proprietati sunt succint prezentate in Tabelul 1.

Exemplul 4. Similar cu exemplul unu, in care componenta diizocianica in reactia de aditie este inlocuita cu 2,4-toluen diizocianat (UDMA-N⁺P4).

Pentru filmele polimere obtinute din formularile F1-F4 s-au efectuat testari antimicrobiene fata de E. Coli si S. Aureus.

In Tabelul 1 sunt prezentate date privind proprietatile filmelor polimere obtinute prin fotopolimerizarea amestecului de monomeri format dintr-un dimetacrilat uretanic cu activitate biocida, oligouretan-dimetacrilat si triacrilat.

23-07-2010

Tabelul 1

Proprietati ale filmelor polimere continand un biocid fotopolimerizabil

Acoperiri polimere (F1-F4)	Conversie* (%)	Unghi de contact (°C)	Modul de elasticitate (MPa)	Alungire la rupere (%)
UDMA-N ⁺ P1 UDMA-1 TA	55	55	56	35
UDMA-N ⁺ P2 UDMA-1 TA	68	93	40	21
UDMA-N ⁺ P3 UDMA-1 TA	50	88	70	47
UDMA-N ⁺ P4 UDMA-1 TA	60	65	49	39

*- determinata dupa 35 sec iradiere

Rezultatele din Figura 1, Figura 2 si Tabelul 1 sustin faptul ca uretan-dimetacrilatii continand grupari de piperaziniu/piridiniu in structura pot fi utilizati ca biocizi in amestecuri monomere fotopolimerizabile capabile de a conduce la acoperiri polimere cu activitate antimicrobiana datorata existentei gruparilor “oniu” responsabile de inhibarea/diminuarea cresterii si aderenței bacteriei pe suprafata pusa in contact direct cu E. Coli sau S Aureus. In corelatie cu activitatea antimicrobiana, proprietatile acoperirilor polimere formate pe material textil, si anume cele privind hidrofilia, aderenta si caracteristicile materialelor poliuretanic de tip “soft”, care sunt dependente de structura chimica a monomerilor si raportul compozitional, le recomanda in astfel de aplicatii.

Referinte

1. A.E. Madkour, J. M. Dabkowski, K. Nusslein, G. N. Tew, *Langmuir* **2009**, 25, 1060.
2. Lee, S. B.; Koepsel, R. R.; Morley, S. W.; Matyjaszewski, K.; Sun, Y. J.; Russell, A. J. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 877.
3. J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A M Klivanov, *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, 83, 168
4. T.P. Martin, S.E. Kooi, S H Chang, K L Sedransk, K K Gleason, *Biomaterials* **2007**, 28, 909.
5. Kenawy, El-R.; Worley, S. D.; Broughton, R.; *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1359.
6. S. Mosleh, S. M. Gawish, Y. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 2917
7. H. W. Kim, B. P. Kim, Y. H. Rhee, *Carbohydrate Polym.* **2010**, 79, 1057.

Revendicare

Obtinerea de uretan dimetacrilati cu grupari de piperaziniu sau piridiniu in structura si procedeul de realizare a unor compozitii fotopolimerizabile biocide destinate acoperirilor poliuretanicе cu aderența mare la un suport textil, **caracterizate prin aceea ca** introducerea unei mici cantitati de agent antimicrobial fotopolimerizabil din familia compusilor "oniu" alaturi de alti monomeri /macromeri cu functiuni uretanice si metacrilice pe ambele capete, conduce la materiale de acoperire biocide generate prin fotopolimerizarea combinatiei depuse pe suport textil, cu valori bune privind hidrofilia, proprietatile mecanice si activitatea antimicrobiana.

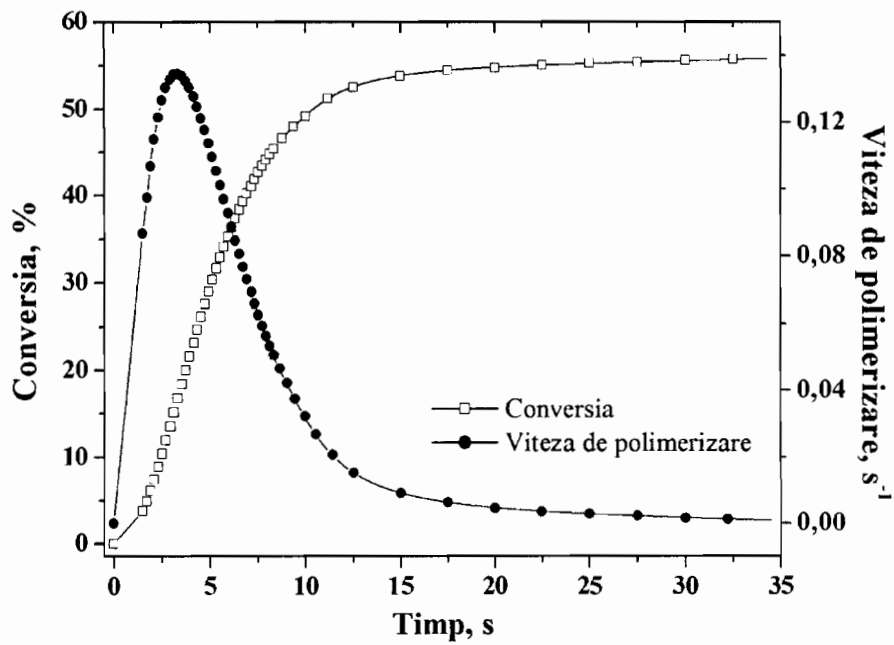


Figura 1.



Figura 2.