



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00666**

(22) Data de depozit: **26.09.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.04.2011** BOPI nr. **4/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2009 BOPI nr. **4/2009**

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD.PROF.D.MANGERON NR. 67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• **LUCA CONSTANTIN**,
STR.G-RAL.BERTHELOT NR. 4, IAȘI, IS,
RO;

• **GRIGORIU ANA MARIA**,
STR. SFÂNTUL LAZĂR NR.11, BL.J 1-2,
SC. J2, ET. 3, AP. 13, IAȘI, IS, RO;
• **GRIGORIU AURELIA**,
STR. SFÂNTUL LAZĂR NR.11, BL. J 1-2,
SC.J2, ET.3, AP.13, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2005/0260905 A1; US 4810567;
FR 2115594; US 2005/0080254 A1

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR ȚESĂTURI
CELULOZICE CU PROPRIETĂȚI ANTİMICOBIENE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere de materiale celulozice cu proprietăți antimicrobiene, utilizabil în domeniul finisării chimice textile. Procedeu conform invenției se realizează în două faze: în prima fază are loc grefarea suportului textil cu monoclortriazinil- β -ciclodextrină printr-o tehnică de tip fulardare-uscarea termică (pad-dry-cure), prin imersare timp de 5...10 min, sub agitare magnetică, într-o soluție de monoclortriazinil- β -ciclodextrină 50...100 g/l și carbonat de sodiu 10...100 g/l, urmată de stoarcere și uscare în aer, fixare termică în etuvă, timp de 5...15 min, la 90...150°C, îndepărtarea excesului de reactivi prin spălări repetate, calde și reci, cu apă distilată, până la un pH de 6,5...7, și uscare la temperatura camerei, iar

în a doua fază se realizează includerea în cavitatea resturilor de triazinil- β -CD, grefate pe suportul textil al unui compus cinamic cu proprietăți antimicrobiene, includerea realizându-se prin imersarea suportului grefat într-o soluție de compus cinamic 7-12 g/l, într-un amestec de alcool etilic/apă 7/3, și menținerea sub agitare magnetică timp de 1...3 h, la temperatura camerei, pentru formarea compusului de incluziune, urmată de îndepărtarea reactivilor în exces, prin spălări succesive, calde și reci, cu apă distilată, și extracția acestora la cald, timp de 5 h, într-un amestec de alcool etilic/apă de 7/3.

Revendicări: 4



RO 123258 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere de materiale celulozice cu proprietăți
antimicrobiene și aparține domeniului finisării chimice textile.

3 Finisarea textilelor cu substanțe antimicrobiene mic-moleculare (de exemplu argint,
zinc, cupru, compuși cuaternari de amoniu) are efecte, dar prezintă dezavantajul că acest
5 tratament este nepermanent. Controlul dezvoltării bacteriene și fungice pe o țesătură poate
7 fi realizat și permanent prin finisarea cu rășini care fixează agenții antibacterieni/antifungici
pe suprafața textilă sau prin grefarea directă a acestor agenți pe lanțul macromolecular
[Panye J., *J. Soc. Dyers Colour.*, 113, 48, 1997].

9 Includerea și eliberarea substanțelor de către ciclodextrine (CD) fixate pe textile pot
fi utilizate pentru aplicații medicale [Breteler ten M.R., Nierstrasz V.A., Warmoeskerken
11 M.M.C.G., *AUTEX Res. J.*, 2, 175, 2002]. De exemplu, textilele cu CD pot fi folosite ca
sisteme de colectare transdermică a transpirației în monitorizarea toxicologică a personalului
13 și pentru reducerea contaminării bacteriene a suprafețelor bogate în glande sudoripare
[Denter U., Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., *Angew. Makromol. Chem.*, 248,
15 165, 1997]. Substanțele farmaceutice pot fi incluse în CD fixate pe textilele folosite ulterior
ca: plasturi transdermici, implanturi și suturi antibacteriene, țesături de protecție antiinsecte
17 sau aromaterapeutice [Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., *J. Incl. Phenom.*
Macrocyclic Chem., 40, 169, 2001; Wollina U., *Med. Welt*, 42, 877, 1991; Wollina U., Heide
19 M., Müller-Litz W., Obenauf D., Ash J., *Curr. Probl. Dermatol*, 31, 82, 2003].

21 Literatura de brevete prezintă exemple de tratare a textilelor: utilizarea unei matrice
polimere (de exemplu poliizocianat) ce conține CD sau derivații lor etilați/metilați [Buschmann
23 H-J., Schollmeyer E., **US 0260905A1/2005**], grefarea unor țesături cu compuși polivinilici
funcționalizați și legarea chimică covalentă de produse antimicrobiene [Calcaterra L. T., De
25 Filippi L., Childs M. E., Latos, E. J, **US 4810567/1989**], grefarea de membrane schimbătoare
de ioni [Wattiez D., **FR 2115594/1972**], obținerea unor CD din derivați bifuncționali ai unor
27 compuși alilici, fixate covalent pe substraturi textile [Schmidt A., Buschmann H. J., Knittel D.,
Schollmeyer E., **US 00802541 A1/2005**].

29 Invențiile de mai sus au idei valoroase, dar au ca dezavantaj faptul că folosesc
compozite polimere multicomponente ce complică aplicarea și ridică costul procesului.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor țesături
celulozice antimicrobiene, folosind un procedeu de tratare superficială nanometrică cu
eficacitate antimicrobiană și stabilitate la spălare.

33 Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, prin
grefarea unor polimeri pe fibrele acestora, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai
35 sus, prin aceea că se realizează în două faze: în prima fază are loc grefarea suportului textil
cu monoclortriazinil- β -ciclodextrină, printr-o tehnică de tip fulardare-uscare-fixare termică,
37 prin imersare timp de 5...10 min, sub agitare magnetică, într-o soluție de monoclor-
triazinil- β -ciclodextrină 50...100 g/l și carbonat de sodiu 10...100 g/l, urmată de stoarcere și
39 uscare în aer, fixare termică în etuvă, timp de 5...15 min la 90...150°C, îndepărtarea
excesului de reactivi prin spălări repetate, calde și reci, cu apă distilată, până la un pH de
41 6,5...7, și uscare la temperatura camerei, iar în a doua fază, are loc includerea în cavitatea
resturilor de triazinil- β -CD, grefate pe suportul textil, a unui compus cinamic cu proprietăți
43 antimicrobiene, includerea realizându-se prin imersarea suportului grefat într-o soluție de
compus cinamic 7...12 g/l într-un amestec de alcool etilic/apă 7/3, și menținerea sub agitare
45 magnetică timp de 1...3 h, la temperatura camerei, pentru formarea compusului de inclu-
ziune, urmată de îndepărtarea reactivilor în exces prin spălări succesive, calde și reci, cu apă
47 distilată și extracția acestora la cald, timp de 5 h, într-un amestec de alcool etilic/apă 7/3.

RO 123258 B1

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că este relativ ușor de realizat, deoarece grefarea se face printr-o tehnică de tip fulardare-uscare-fixare termică (pad-dry-cure), iar includerea compușilor oaspete se face prin impregnare din soluții.

Invenția de față propune aplicarea unui produs unic, reactiv, nepolimer - monoclorotriazinil- β -ciclodextrină - care se fixează covalent de substratul celulozic prin grefare. Apoi se obțin compuși de incluziune cu substanțe micromoleculare antimicrobiene (de exemplu derivați cinamici).

Procedeul conform invenției urmărește pentru prima dată obținerea unei țesături celulozice din in cu însușiri antimicrobiene, cu ajutorul compușilor de incluziune ai monoclorotriazinil- β -ciclodextrinei cu trei compuși oaspete pe bază de derivați cinamici, care nu au mai fost folosiți până acum în protecția antimicrobiană (deși primii doi sunt cunoscuți din literatura pentru proprietățile lor antibacteriene și antifungice [*Harborne J., Baxter H. (Eds.), Phytochemical Dictionary. A Handbook of Bioactive Compounds from Plants, Taylor & Frost, "New York, 1983; Ou S., Kwok K.-C., J. Sci. Food Agric., 84, 1261, 2004*]), în două faze: grefarea suportului textil cu derivatul reactiv, pe bază de monoclorotriazinil- β -ciclodextrină (MCT- β -CD) (*Wacker Chemie-Germania*) și includerea ulterioară a trei compuși oaspete: acid ferulic-(trans) (acid 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoic), acid cafeic (acid 3, 4 dihidroxicinamic) și ferulat de etil.

La scară industrială, invenția are ca aplicație potențială obținerea de textile cu finisare igienică (prosoape, cuverturi, lenjerie, îmbrăcăminte) și a celor medicale. Complexarea substanțelor fungicide și bactericide în ciclodextrine (CD) fixate pe fibre este importantă și pentru produse tehnice (agro- și geotextile, articole de camping etc.). După modificarea acestor textile, creșterea microorganismelor în fibre este împiedicată.

Se dau în continuare trei variante de realizare a invenției.

Varianta 1

Grefarea MCT- β -CD pe țesătură de in (finețea firelor - 50/2 tex, legătura pânză, masa specifică - 211 g/m²) presupune mai multe etape. S-a preparat o soluție de MCT- β -CD (50...150g/l) și Na₂CO₃ (10...100g/l), cu pH = 11, cu care s-au impregnat mostrele de in, timp de 5... 10 min, sub agitare magnetică. După stoarcere și uscare în aer, mostrele au fost fixate termic în etuvă timp de 5... 15 min la 90... 150°C, pentru realizarea grefării. Îndepărtarea excesului de reactivi s-a realizat prin spălări repetate, calde și reci, cu apă distilată, până la obținerea unui pH de 6,5...7. Apoi mostrele au fost uscate la temperatura camerei.

Pentru obținerea pe suportul grefat cu MCT- β -CD a compusului de incluziune, s-a preparat o soluție de acid ferulic-(trans) (acid 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoic) 7...12 g/l într-un amestec de alcool etilic/apă (7/3). În această soluție s-au imersat mostrele (la temperatura camerei), menținându-le sub agitare magnetică timp de 1...3 h, pentru formarea compusului de incluziune. Pentru îndepărtarea reactivilor în exces, s-au realizat spălări succesive, calde și reci, cu apă distilată și extracția lor la cald (5 h) într-un amestec de alcool etilic/apă (7/3). Final, mostrele au fost uscate la temperatura camerei.

S-a evidențiat grefarea inului cu MCT- β -CD și obținerea pe suportul grefat a compusului de incluziune cu benzofenonă prin analiza FT-IR-ATR. Testarea eficacității antimicrobiene a mostrelor s-a realizat potrivit SR EN ISO 20645/2005 (difuzie pe placa gelozată). Activitatea antimicrobiană a țesăturilor grefate a fost testată pe tulpini ATCC de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Candida albicans*. Mostrele de țesătură finisate au eficacitate mai mare pentru bacteriile gram (+) (*Staphylococcus aureus*) decât pentru cele gram (-) (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) și fungi (*Candida albicans*).

RO 123258 B1

1 **Varianta 2**

3 Etapa de grefare se realizează ca în varianta 1. Pentru obținerea pe suportul grefat
cu MCT-β-CD a compusului de incluziune, s-a preparat o soluție de acid cafeic (acid 3,
4-dihidroxicinamic) 7... 12 g/l într-un amestec de alcool etilic/apă (7/3). Obținerea compusului
5 de incluziune, îndepărtarea reactivilor în exces și uscarea s-au realizat ca în varianta 1.

7 S-a evidențiat grefarea inului cu MCT-β-CD și obținerea pe suportul grefat a
compusului de incluziune cu acid cafeic (acid 3,4-dihidroxicinamic) prin analiza FT-IR-ATR.
Testarea eficacității antimicrobiene a mostrelor s-a realizat ca în varianta 1. Activitatea
9 antimicrobiană a țesăturilor grefate a fost testată pe tulpini ATCC de *Escherichia coli*,
Staphylococcus aureus, *Pseudomonas aeruginosa* și *Candida albicans*. S-a constatat că
11 eficiența antimicrobiană este mai scăzută decât a acidului ferulic. Mostrele de țesătură
finisate au eficacitate mai mare pentru bacteriile gram (+) (*Staphylococcus aureus*) decât
13 pentru cele gram (-) (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) și fungi (*Candida albicans*).

Varianta 3

15 Etapa de grefare se realizează ca în varianta 1. Pentru obținerea pe suportul grefat
cu MCT-β -CD a compusului de incluziune, s-a preparat o soluție de ferulat de etil 7... 12 g/l
17 într-un amestec de alcool etilic/apă (7/3). Obținerea compusului de incluziune, îndepărtarea
reactivilor în exces și uscarea s-au realizat ca în varianta 1.

19 S-a evidențiat grefarea inului cu MCT-β-CD și obținerea pe suportul grefat a
compusului de incluziune cu ferulat de etil prin analiza FT-IR-ATR. Acțiunea antimicrobiană
21 a mostrelor finisate de in a fost demonstrată similar variantei 1. S-a constatat că eficiența
antimicrobiană a ferulatului de etil este mai scăzută decât a acidului ferulic și acidului cafeic.

1. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, **caracterizat prin aceea că se realizează în două faze: în prima fază are loc grefarea suportului textil cu monoclorotriazinil- β -ciclodextrină printr-o tehnică de tip fulardare-uscarea fixare termică (pad-dry-cure), prin imersare timp de 5...10 min, sub agitare magnetică, într-o soluție de monoclorotriazinil- β -ciclodextrină 50...100 g/l și carbonat de sodiu 10...100 g/l, urmată de stoarcere și uscare în aer, fixare termică în etuvă, timp de 5...15 min la 90...150°C, îndepărtarea excesului de reactivi prin spălări repetate, calde și reci, cu apă distilată, până la un pH de 6,5...7, și uscare la temperatura camerei, iar în a doua fază, se realizează includerea în cavitatea resturilor de triazinil- β -CD, grefate pe suportul textil, a unui compus cinamic cu proprietăți antimicrobiene, includerea realizându-se prin imersarea suportului grefat într-o soluție de compus cinamic 7...12 g/l într-un amestec de alcool etilic/apă 7/3, și menținerea sub agitare magnetică timp de 1...3 h, la temperatura camerei, pentru formarea compusului de incluziune, urmată de îndepărtarea reactivilor în exces prin spălări succesive, calde și reci, cu apă distilată, și extracția acestora la cald, timp de 5 h, într-un amestec de alcool etilic/apă 7/3.** 1
2. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că compusul cinamic inclus în cavitățile resturilor de triazinil- β -CD este acidul ferulic-(trans) (acid 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoic).** 3
3. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că compusul cinamic inclus în cavitățile resturilor de triazinil- β -CD este acidul cafeic (acid 3,4-dihidroxicinamic).** 5
4. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că compusul cinamic inclus în cavitățile resturilor de triazinil- β -CD este ferulatul de etil.** 7

