



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00640**

(22) Data de depozit: **23.07.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2013** BOPI nr. **9/2013**

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

(73) Titular:
• **ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE
CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU
PONI" DIN 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 C. 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 4381380; WO 2008049251 A1;
EP 1724392 A2**

(54) **COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ ȘI PROCEDEU DE
PROTEJARE A UNOR SUPORTURI TEXTILE**



1 Inventția se referă la o compoziție destinată acoperirilor antimicrobiene flexibile și la
un procedeu de protejare prin aplicarea acesteia pe suporturi textile.

3 Este cunoscut faptul că dezvoltarea de patogeni rezistenți sau chiar multirezistenți
față de o serie de antibiotice a devenit o problemă majoră a medicinei moderne, un rol
5 important revenind, în acest context, chimiei biopolimerilor cu funcționalitate specifică privind
protecția față de bacterii/fungi și alte microorganisme (A. E. Madkour, J. M. Dabkowski,
7 K. Nusslein, G. N. Tew, *Langmuir* 2009, 25, 1060). Unul dintre avantajele utilizării biocizilor
polimerici este susținut de faptul că însăși structura macromoleculară a acestora ar putea
9 oferi eficiență și selectivitate mai înaltă pentru un spectru larg de microorganisme patogene,
la un timp scurt de contact, durată de acțiune prelungită, la care se adaugă absența toxicității,
11 stabilitate chimică și nepătrunderea acestora în piele (Lee, S.B., Koepsel, R. R.;
Morley, S. W.; Matyjaszewski, K; Sun, Y. J; Russell, A. J., *Biomacromolecules* 2004,
13 5, 877). De importanță deosebită este elaborarea de materiale textile și fibroase în care
soluțiile propuse să confere acestora protecție față de bacterii/fungi/microorganisme în
15 scopuri estetice, medicale și igienice. Din aceste considerente, tratamentul antimicrobian a
devenit rapid o metodă standard pentru unele categorii de materiale textile, cum ar fi cele
17 utilizate în medicină, instituții și igienă. Posibilitățile de tratament implică modificarea polimerului
în timpul obținerii, utilizarea de agenți bioactivi în topitură/soluție sau în procesul de
19 finisare, însă, în majoritatea cazurilor, mecanismele prin care agenții antimicrobieni asigură
protecția textilelor se bazează, în principiu, pe eliberare controlată.

21 O soluție încurajatoare ar putea fi oferită de exploatarea polimerilor antimicrobieni
(Kenawy, El. R; Worley, S. D.; Broughton, R; *Biomacromolecules*) conținând grupări
23 cuaternare de tip "oniu" (sulfoniu, fosfoniu, amoniu), care adesea au prezentat o bioactivitate
îmbunătățită comparativ cu analogii monomerici. Pe de altă parte, s-a observat că o parte
25 dintre polimerii testați au și dezavantaje raportate, în principal la valorile masei moleculare
și a indicelui de polidispersitate relativ largi, cu efect asupra bioactivității ca și a toxicității.

27 În acest sens, sunt citate în literatură țesăturile de polipropilenă sau bumbac în care
activitatea antimicrobiană este indusă de prezența compușilor de amoniu introduși prin
29 tehnici de grefare/finisare. Dată fiind absența informațiilor privind acțiunea polimerilor
cuaternari obținuți prin tehnici de fotopolimerizare pe suprafața unui material textil,
31 dezvoltarea de noi compuși capabili să elimine/reducă infecțiile bacteriene, ca și înțelegerea
acțiunii biocide a fotopolimerizatorilor cationici este o problemă de real interes și de
33 actualitate.

35 Problema tehnică spre rezolvare în această invenție constă în identificarea unor struc-
turi de tip amoniu/piridiniu din familia dimetacrilatilor uretanici fotopolimerizabili (UDMA-N+P),
care au fost sintetizați utilizând conceptul chimiei ionomerilor, precum și în stabilirea variantei
37 structurale și compoziționale optime de lucru, care să permită obținerea, pe un suport textil,
a unor acoperiri polimere compacte, de grosime controlată (sub 0,1 mm), cu proprietăți fizico-
39 chimice și mecanice îmbunătățite, în tandem cu activitatea biocidă a acestora, dependentă
de contactul direct al microbilor (*E. Coli*, *S. Aureus*) cu agentul chimic activ existent în structura
41 copolimerilor reticulați.

43 Compoziția antimicrobiană pentru acoperiri flexibile pe bază de monomeri foto-
polimerizabili, conform invenției, este constituită din 80...85% oligouretan dimetacrilat pe bază
de polieter/poliester, 5...10% uretan triacrilat, 1...5% uretan dimetacrilat cu grupări piperaziniu
45 sau piridiniu cu lungimea lanțului alchilic C₈...C₁₂, 0,5% dibutilstaniu dilaurat și 1%
2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă ca fotoinițiator de polimerizare.

RO 126106 B1

Procedeul de protejare a unor suporturi textile cu o compoziție antimicrobiană, conform invenției, constă în aceea că se depune, pe un suport textil format din 50% bumbac/50% celofibră, o compoziție fluidă constituită din oligouretan dimetacrilat, uretan triacrilat, uretan dimetacrilat cu grupări piperaziniu sau piridiniu, cu conținut de 0,5‰ dibutilstaniu dilaurat și 1% 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă, se inițiază reacția de fotopolimerizare prin iradiere cu o lampă cu vapori de mercur, cu timp de menținere de 3...5 min, când se formează o rețea polimeră interpenetrată de uretan dimetacrilat și uretan triacrilat, având încorporate grupări piperaziniu sau piridiniu cu caracteristici antimicrobiene.

Aplicarea invenției pune în evidență câteva avantaje:

(i) obținerea de materiale de acoperire noi, pe bază de fotopolimerizate, utilizând uretan dimetacriilați de tip macromer/monomer cu grupări de piperaziniu/piridiniu, oligo-uretan dimetacriilați flexibili, triacrilat, și Irgacure 651, iar ca sursă de iradiere, o lampă cu vapori de mercur de presiune înaltă;

(ii) se valorifică proprietatea biocidă a structurilor "oniu" introduse în uretan dimetacriilați sintetizați, cu scopul de a inhiba creșterea bacteriilor pe suprafața materialelor textile pe care sunt obținute acoperirile polimere în urma expunerii la radiații UV/vis a amestecului de monomeri depus prin procedeul clasic de turnare;

(iii) se îmbunătățesc proprietățile materialelor rezultate, dintre care menționăm aderența la suprafața materialului textil, hidrofilia acoperirii formate și proprietățile mecanice.

Procedeul de obținere a compoziției fluide constă în amestecarea componentelor monomere/macromere în rapoarte riguros stabilite, în care 1% 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (Irgacure 651) și 1-5% uretan-dimetacrilat cationic este încorporat la temperatura camerei, timp de 1-2 min, pentru a evita reacția de polimerizare a funcțiunilor metacrilice. După amestecare, compoziția respectivă se toarnă pe un suport textil (50% BBC/50% celofibră) și se continuă cu reacția de fotopolimerizare inițiată-UV, utilizând o lampă cu vapori de mercur de presiune înaltă. În paralel, s-au realizat aceleași acoperiri depuse pe suport de sticlă, pentru a putea fi caracterizate din punct de vedere al hidrofiliei și al proprietăților mecanice ale rețelei copolimere formate, care include catenele polimetacrilice și/sau uretan-acrilice reticulate având grupări de piperaziniu/piridiniu în structură, al căror mod de acțiune la contactul cu bacteriile (*E. Coli*, *S. Aureus*) a fost stabilit și evaluat în ambele situații.

Se prezintă, în continuare, patru exemple de obținere a dimetacriilaților uretanici cu inele de piperaziniu/piridiniu, împreună cu procedeul de încorporare a acestora în amestecuri fotopolimerizabile, conform invenției, cu referire la structurile propuse ca agenți antimicrobieni, și în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1, curba fotoDSC pentru compoziția fotopolimerizabilă F1, formată din macromerul cu grupări de piperaziniu (UDMA-N+P1), alături de un dimetacrilat flexibil non-ionic, conținând, ca spațiator, secvență de polieter/poliester (UDMA-1) și triacrilat, care reflectă variația gradului de conversie a funcțiunii metacrilice din amestecul supus fotopolimerizării în prezență de Irgacure 651, utilizat ca inițiator (a) și a vitezei de fotopolimerizare (b) cu timpul de iradiere UV;

- fig. 2, imagini ale acoperii fotopolimere F1, depusă pe substrat textil, vizualizată prin microscopie optică în lumină polarizată, și rezultatul testării antimicrobiene a filmului de polimer la contactul cu *S. Aureus*.

- ca structură, compușii biocizi propuși aparțin uretan-dimetacriilaților cu grupe de tip "oniu", a căror activitate biocidă poate fi exploatată în obținerea de acoperiri fotopolimerizate (conform punctelor a, b, c), în care se poate opera prin:

- a) variația structurii diizocianatului în reacția de adiție a grupării izocianice la funcțiunea hidroxil a componentei de tip diol;

RO 126106 B1

1 - b) variația structurii macrodiolului (de exemplu polieter, poliester) și a masei
moleculare a acestuia;

3 - c) variația naturii contraionului (Br, I) și a lungimii lanțului alchil (C_8 , C_{10} , C_{12}) atașat
prin reacția de cuaternizare a atomului de azot piperazinic/piridinic.

5 **Exemplul 1.** Pentru sinteza macromerului cationic fotopolimerizabil, se utilizează
reacția de poliadiție treptiformă, reacționând 0,5 mmoli polieter poliol de masă moleculară
7 medie 1000 (poli(etilen oxid) diol), 2 mmoli izoforon diizocianat și 0,5 mmoli diol cu grupări
de piperaziniu la temperatura de 60...65°C, în mediu de DMF anhidru și în prezență de
9 catalizator (0,5% dibutilstaniu dilaurat), timp de 6 h, după care prepolimerul format cu grupe
izocianice finale este reacționat cu 2 mmoli de 2-hidroxietil metacrilat (HEMA) la o temperatură
11 în jur de 40°C, timp de 24 h. Produsul rezultat (UDMA-N⁺P1) este purificat prin precipitare
repetată în eter etilic.

13 Se amestecă apoi 0,04 g de uretan dimetacrilat (UDMA-N⁺P1) cu 0,34 g uretan
dimetacrilat pe bază de polieter, diizocianat și HEMA (UDMA-1), 0,04 triacrilat (TA) și Irgacure
15 651, după care se toarnă compoziția fluidă pe substrat textil, reacția de fotopolimerizare
realizându-se prin iradierea monomerilor cu o lampă cu vapori de mercur de presiune înaltă,
17 timp de 3...5 min, până la formarea rețelei polimere interpenetrante, constituită din uretan
dimetacrilat și triacrilat, utilizat ca și comonomer fotoactiv. Proprietățile acoperirii (F1) rezultate
19 prin fotopolimerizare sunt monitorizate prin experimente fotoDSC, realizate pe amestecul de
monomeri/macromeri și determinări ale proprietăților privind hidrofilia și parametrii mecanici
21 ai filmelor polimere (desprinse de pe un suport de sticlă).

23 **Exemplul 2.** Se reacționează izoforon diizocianatul (2 mmoli) cu diolul cu grupări de
piperaziniu (1 mmol) în condiții experimentale asemănătoare exemplului 1, după care este
realizată reacția de blocare a grupărilor izocianice din prepolimerul format cu grupările hidroxil
25 din HEM A (2 mmoli). După purificare, 0,02 g din monomerul obținut (UDMA-N⁺P2) se
încorporează în amestecul de monomeri dat în exemplul 1, care după depunere pe substrat
27 textil și iradiere, conduce la formarea acoperii (F2), urmărită și evaluată prin aceleași tehnici.

29 **Exemplul 3.** Se reacționează poli(tetrametile oxid) diol de masă moleculară 1000
(0,5 mmol) cu izoforon diizocianat (2 mmoli) și diol cu grupări piridiniu (0,5 mmol) în condiții
31 experimentale asemănătoare exemplului 1, după care este realizată reacția de blocare a
grupărilor izocianice din prepolimerul format cu grupările hidroxil din HEMA (2 mmoli). După
purificare, o parte din produsul obținut (UDMA-N⁺P3) se introduce în compoziția în care
33 există macromerul flexibil, triacrilat și Irgacure, apoi are loc depunerea compoziției fluide,
urmată de fotopolimerizare, cu formarea unei acoperiri F3, ale cărei proprietăți sunt succint
35 prezentate în tabel.

37 **Exemplul 4.** Similar cu exemplul 1, în care componenta diizocianică, în reacția de
adiție, este înlocuită cu 2,4-toluen diizocianat (UDMA-N⁺P4).

39 Pentru filmele polimere obținute din formulările F1-F4, s-au efectuat testări
antimicrobiene față de *E. Coli* și *S. Aureus*.

41 În tabel sunt prezentate date privind proprietățile filmelor polimere obținute prin
fotopolimerizarea amestecului de monomeri format dintr-un dimetacrilat uretanic cu activitate
biocidă, oligouretan-dimetacrilat și triacrilat.

Proprietăți ale filmelor polimere conținând 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

*- determinată după 35 s iradiere

Rezultatele din fig. 1, 2 și tabel susțin faptul că uretan-dimetacriilații, conținând grupări de piperaziniu/piridiniu în structură, pot fi utilizați ca biocizi în amestecuri monomere fotopolimerizabile, capabile de a conduce la acoperiri polimere cu activitate antimicrobiană datorată existenței grupărilor "oniu", responsabile de inhibarea/diminuarea creșterii și aderenței bacteriei pe suprafața pusă în contact direct cu *E. Coli* sau *S. Aureus*. În corelație cu activitatea antimicrobiană, proprietățile acoperirilor polimere, formate pe material textil, și anume cele privind hidrofilia, aderența și caracteristicile materialelor poliuretanică de tip "soft", care sunt dependente de structura chimică a monomerilor și raportul compozițional, le recomandă în astfel de aplicații.

RO 126106 B1

Revendicări

- | | |
|---|---------------------|
| | 1 |
| 1. Compoziție antimicrobiană pentru acoperiri flexibile, pe bază de monomeri fotopolimerizabili, caracterizată prin aceea că este constituită din 80...85% oligouretan dimetacrilat pe bază de polieter/poliester, 5...10% uretan triacrilat, 1...5% uretan dimetacrilat cu grupări piperaziniu sau piridiniu cu lungimea lanțului alchilic C ₈ ...C ₁₂ , 0,5‰ dibutilstaniu dilaurat și 1% 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă ca fotoinițiator de polimerizare. | 3
5
7 |
| 2. Procedeu de protejare a unor suporturi textile cu o compoziție antimicrobiană, definită în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că se depune, pe un suport textil format din 50% bumbac/50% celofibră, o compoziție fluidă constituită din oligouretan dimetacrilat, uretan triacrilat, uretan dimetacrilat cu grupări piperaziniu sau piridiniu, cu conținut de 0,5‰ dibutilstaniu dilaurat și 1% 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă, se inițiază reacția de fotopolimerizare prin iradiere cu o lampă cu vapori de mercur, cu timp de menținere de 3...5 min, când se formează o rețea polimeră interpenetrată de uretan dimetacrilat și uretan triacrilat, având încorporate grupări piperaziniu sau piridiniu cu caracteristici antimicrobiene. | 9
11
13
15 |

(51) Int.Cl.
B32B 27/40 (2006.01);
B32B 27/04 (2006.01);
A61L 15/22 (2006.01)

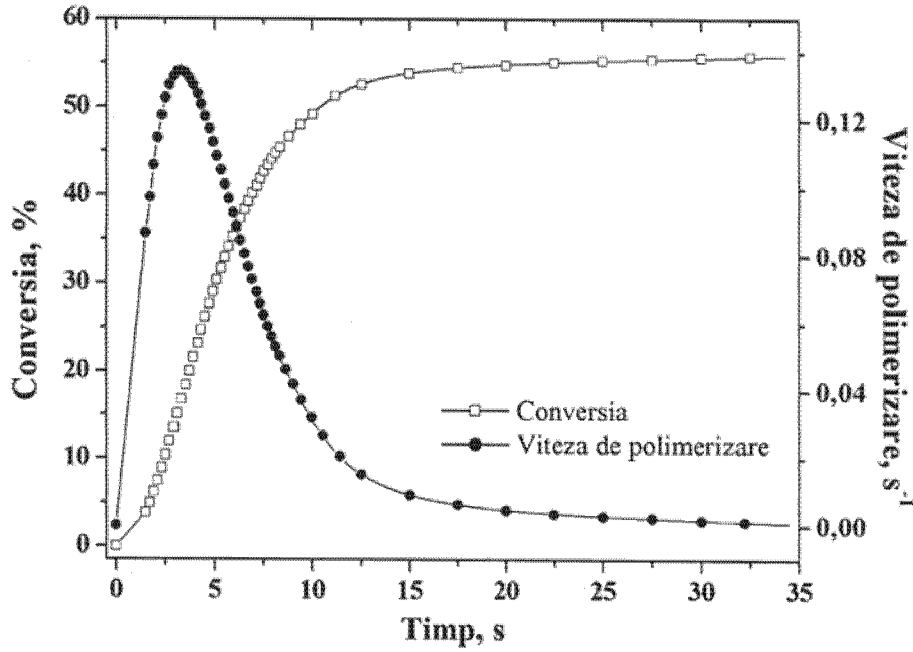


Fig. 1

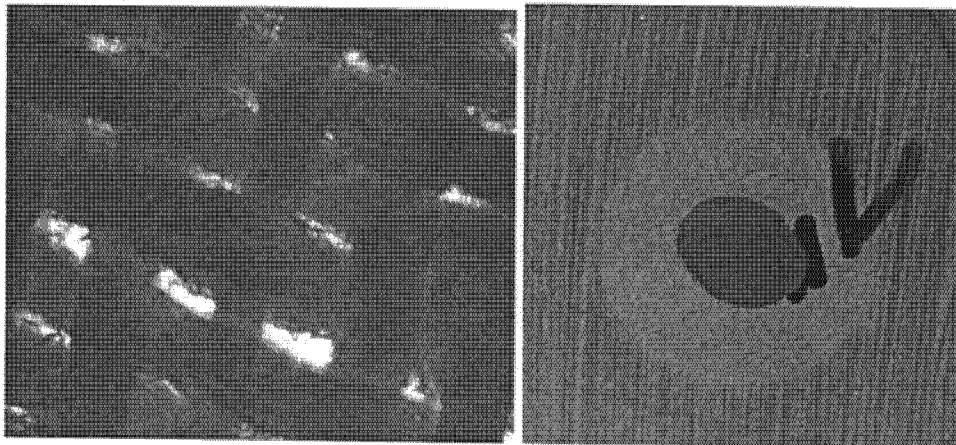


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 858/2013