



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00143**

(22) Data de depozit: **16/02/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/08/ 2011 BOPI nr. **8 /2011**

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

(72) Inventatori:
• **GRIGORIU ANA-MARIA, STR.SF.LAZĂR
NR.11, BL.J 1-2, SC.J 2, ET.3, AP.13, IAȘI,
IS, RO;**

• **RACU CRISTINA, STR.A.PANU NR.23,
BLOC MUNTENIA, SC.B, ET.8, AP.23, IAȘI,
IS, RO;**

• **DIACONESCU MARIANA RODICA,
STR. SARARIEI NR.134A, IAȘI, IS, RO;**

• **GRIGORIU AURELIA, STR.SF.LAZĂR
NR.11, BL. J 1-2, SC.J 2, ET.3, AP.13, IAȘI,
IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO a 2007 00666 A2; JPH 01282389 A;
GB 1288641; US 4810567**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR ȚESĂTURI
CELULOZICE DE ÎN ȘI CÂNEPĂ, CU PROPRIETĂȚI
ANTIMICROBIENE**



1 Inventția se referă la un procedeu de obținere de țesături liberiene (din in și cânepă)
cu proprietăți antimicrobiene, și aparține domeniului finisării chimice textile.

3 Utilizarea textilelor în medicină are o lungă tradiție, în special pentru îngrijirea rănilor
și prevenirea apariției eczemelor de contact, datorită avantajelor legate de disponibilitate,
5 preț și posibilitatea de refolosire. În ciuda faptului că textilele tradiționale au îndeplinit cerin-
țele de calitate primare, cum ar fi biocompatibilitatea, flexibilitatea, rezistența etc., există o
7 cerere crescândă pentru funcții speciale, pentru o mai bună interactivitate între țesuturile
biologice și textile.

9 Datorită structurii moleculare speciale, cu un interior hidrofob și un exterior hidrofil,
ciclodextrinele (CD) pot fi componente utile în complexarea medicamentelor hidrofobe. În
11 mod potențial, în acest scop, se pot folosi derivați ai CD reactivi (de exemplu, ciclodextrinele
cu o grupare monoclorotriazinil-MCT-β-CD) sau nereactivi: mai hidrofilii (cu grupări laterale
13 hidrophile, cum ar fi hidroxipropil și hidroxietil), mai puțin hidrofilii (cu grupări laterale lipofile,
cum ar fi etilhexil glicidil) sau ionici (cu grupări laterale ionice, cum ar fi clorura de hidroxil-
15 propil trimetil amoniu).

Includerea și/sau eliberarea substanțelor de către CD fixate pe suport textil pot fi utili-
17 zate pentru diferite aplicații medicale. Substanțele farmaceutic active pot fi complexate de
CD fixate pe textile; ele sunt eliberate prin purtare, și pot pătrunde în piele, simplificând trata-
19 mentul afecțiunilor dermatologice extinse. Grefarea CD poate fi realizată prin tehnici relativ
simple, monofazice, de tratare a țesăturilor, prin care grupele CD sunt atașate la suprafața
21 ce va forma interfața cu pielea, păstrându-se cea mai mare parte a capacității inițiale de com-
plexare a medicamentului.

23 Textilele cu CD pot fi folosite ca sisteme terapeutice transdermice, pentru reducerea
contaminării bacteriene a suprafețelor bogate în glande sudoripare, implanturi și suturi anti-
25 bacteriene, țesături de protecție antiinsecte sau aromaterapeutice.

Alantoina este un produs deosebit de valoros prin efectele sale (antimicrobiene, anti-
27 tumorale, cicatrizante, hemostatice, antidiareice, antiinflamatoare, astringente, antidizen-
terice, expectorante și emoliente), care poate fi utilizat atât în aplicații clasice (ceaiuri), cât
29 și în cele transdermice (cataplasme, plasturi, bandaje, lenjerie de corp, scutece, tampoane
pentru igiena corporală, asociate textilelor medicale).

31 Se mai cunoaște un procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți
antimicrobiene (**RO a 2007 00666 A2**), constând într-o primă etapă, în care se realizează
33 grefarea suportului cu monoclorotriazinil-β-ciclodextrină, printr-o tehnică de tip fular-
dare-uscare-fixare termică, și o a doua fază, în care se realizează includerea în cavitatea
35 resturilor de triazinil-β-CD, grefate pe suportul textil, a unor compuși cinamici cu proprietăți
antimicrobiene.

37 Dezavantajul soluțiilor cunoscute din stadiul tehnicii constă în eficiența mai scăzută
a țesăturilor la factorii microbieni, și dezvoltarea unor microorganisme în fibrele acestora.

39 Ideea creativă a brevetului constă în propunerea unui compus pentru realizarea unui
nanocompozit textil, cu un depozit de alantoină în cavitățile ciclodextrinei, ce are efect
41 antimicrobial retard.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor țesături
43 liberiene antimicrobiene, folosind un procedeu de tratare superficială, nanometrică, pentru
obținerea unui compus de incluziune a monoclorotriazinil-p-ciclodextrinei cu alantoină
45 ($C_4H_6N_4O_3$ -5-ureidohidantoină sau glioxildiureidă), substanță derivată de uree, care nu a mai
fost folosită ca oaspete, deși este cunoscută din literatură pentru proprietățile ei antibac-
47 teriene și antifungice.

RO 126535 B1

Procedeul de obținere a unor țesături celulozice de in și cânepă, cu proprietăți antimicrobiene, conform invenției, constând, într-o primă fază, în grefarea suportului cu monoclorotriazinil- β -ciclodextrină (MC- β -CD), printr-o tehnică de tip fulardare, cu o soluție de MCT- β -CD (50...150g/l) și Na₂CO₃ (10...100 g/l), pH = 11, timp de 5...10 min, sub agitare magnetică, respectiv, uscare în aer - fixare termică, timp de 5...15 min, la 90...150°C, rezolvă problema tehnică și înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în faza a doua, se realizează includerea în cavitatea resturilor grefate de triazinil- β -CD a unui derivat de uree-alantoină, C₄H₆N₄O₃-5-ureidohidantoină sau glioxildiureidă, 7...12 g/l, sub agitare magnetică timp de 1...3 h.

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 procesul de modificare a acestor textile, creșterea microorganismelor în cavitățile microscopice ale fibrelor este împiedicată.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că este relativ ușor de realizat: grefarea - printr-o tehnică de tip fulardare-uscarea-fixare termică, iar includerea compușilor oaspete - prin impregnare din soluții. De asemenea, s-a dovedit că această finisare prezintă eficacitate antimicrobiană și stabilitate la spălare.

Se dau în continuare două variante de realizare a invenției.

Varianta 1

Grefarea MCT- β -CD pe țesătură de in (finețea firelor - 50x2 tex, legătura - pânză, masa specifică - 190 \pm 15 g/m²) presupune mai multe etape. Se prepară o soluție de MCT- β -CD (50...150 g/l) și Na₂CO₃ (10...100 g/l), cu pH = 11, cu care se impregnează 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. În final 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 apoasă de alantoină (C₄H₆N₄O₃-5-ureidohidantoină sau glioxildiureidă) 7...12 g/l. 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 alantoinii în exces s-au realizat spălări succesive, calde și reci, cu apă distilată, și extracția acesteia la cald (5 h) în apă. La final mostrele au fost uscate la temperatura camerei.

S-au evidențiat grefarea inului cu MCT- β -CD, și obținerea pe suportul grefat a compusului de incluziune cu alantoină 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* - 12 mm zona de inhibiție) decât pentru cele gram (-) (*Escherichia coli* - 7,9 mm zona de inhibiție, *Pseudomonas aeruginosa* - 6,2 mm zona de inhibiție) și fungi (*Candida albicans* - 6,8 mm zona de inhibiție).

1 Varianta 2

3 Etapa de grefare se realizează ca în varianta 1, folosindu-se ca suport textil o țesă-
tura de cânepă (finețea firelor - 78x2 tex, legătura - pânză, masa specifică - 240 ± 15 g/m²).
5 Obținerea suportului grefat cu MCT-β-CD, a compusului de incluziune, îndepărtarea reac-
tivilor în exces și uscarea s-au realizat ca în varianta 1. Evidențierea grefării fibrei și testarea
7 eficacității antimicrobiene a mostrelor s-au realizat ca în varianta 1. S-a constatat că eficiența
antimicrobiană este similară pentru țesătura de cânepă cu cea a inului.

9

Bibliografie

11

1. Wollina U., Heide M., Müller-Litz W., *Melliand Textilber.*, 79, 552, 1998.

13

2. Breteler ten M. R., Nierstrasz V. A., *Warmoeskerken M.M.C.G.*, AUTEX Res. J.,
2, 175, 2002.

15

3. Denter U., Buschmann H.-J., Knittel D., Schollmeyer E., *Angew. Makromol. Chem.*,
248, 165, 1997.

17

4. Schollmeyer E., Buschmann H.-J., *DE 198 10 951*, 1998.

19

5. Tabary N., Lepretre S., Boschin F., Blanchemain N. Et al., *Biomol. Eng.*, 24, 472,
2007.

21

6. Fundueanu G., Constantin M., Mihai D., Bortolotti F., Cortesi R., Ascenzi P.,
Menegatti E., *J. Chromatography*, B-791, 407, 2003.

23

7. Poulakis K., Buschmann H.J., Schollmeyer E., *DE 4035378 A1*, 1992.

25

8. Denter U., Schollmeyer E., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 25, 197, 1996.

27

9. Hirayama F., Uekama K., *Adv. Drug Del. Rev.*, 36, 125, 1999.

29

10. Duchene D., Wouessidjewe D., *Acta Pharm. Technol.*, 36, 1, 1990.

31

11. Fromming K. H., Szejtli J., *Cyclodextrins in Pharmacy*, Kluwer Acad. Publ.,
Dordrecht, Netherlands, 1994.

33

12. Wollina U., *Med. Welt*, 42, 877, 1991.

35

13. Wollina U., Heide M., Müller-Litz W., Obenauf D., Ash J., *Curr. Probl. Dermatol.*,
31, 82, 2003.

37

14. Luca C, Grigoriu A. M., Grigoriu A., *Procedeu de obținere a unor țesături
celulozice cu proprietăți antimicrobiene*, brevet RO, nr. 123258, 29.04.2011;

39

15. Buschmann H.J., Knittel D., Schollmeyer E., *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*,
40, 169, 2001;

41

16. Shunichi K., *Nonwoven fabric containing allantoin compound and production
thereof*, Patent JPH01282389 (A), 1989;

43

17. Gilroy G.C., Miley R.A., *Impregnated cleansing pad*, Patent 1288641, 1972;

45

18. *** www.wikipedia.org

1. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice de in și cânepă, cu proprietăți antimicrobiene, constând, într-o primă fază, în grefarea suportului cu monoclorotriazinil- β -ciclodextrină (MC- β -CD) printr-o tehnică de tip fulardare, cu o soluție de MCT- β -CD (50...150g/l) și Na₂CO₃ (10...100 g/l), pH = 11, timp de 5...10 min, sub agitare magnetică, respectiv, uscare în aer - fixare termică, timp de 5...15 min, la 90...150°C, **caracterizat prin aceea că** în faza a doua se realizează includerea în cavitatea resturilor grefate de triazinil- β -CD a unui derivat de uree-alantoină, C₄H₆N₄O₃-5-ureidohidantoină sau glioxildiureidă, 7...12 g/l, sub agitare magnetică, timp de 1...3 h. 1
2. Procedeu de obținere a unor țesături celulozice cu proprietăți antimicrobiene, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etapa de grefare a suportului cu monoclorotriazinil- β -ciclodextrină (MC- β -CD) prin fulardare, și cea de includere a alantoinii asigură o acțiune antimicrobiană satisfăcătoare față de patru tulpini microbiene, respectiv, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, cu eficacitate mai mare pentru bacteriile gram (+), precum *Staphylococcus aureus*, 12 mm zona de inhibiție, decât pentru cele gram (-), cum ar fi *Escherichia coli*, 7,9 mm zona de inhibiție, *Pseudomonas aeruginosa*, 6,2 mm zona de inhibiție, și fungi - *Candida albicans*, 6,8 mm zona de inhibiție. 11

