



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00105

(22) Data de depozit: 11/03/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/09/2022 BOPI nr. 9/2022

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• OPREA OVIDIU CRISTIAN,  
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, AP. 2-3,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• FICAI ANTON, STR. RAHOVEI NR. 30-32,  
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;

• FICAI DENISA, STR. RAHOVEI NR. 30-32,  
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;  
• MOTELICA LUDMILA,  
STR. VIRGIL MADGEARU, NR. 22, AP. 2-3,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ANDRONESCU ECATERINA,  
CALEA PLEVNEI NR. 141B, BL. 4, ET. 1,  
AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• TRUȘCĂ ROXANA DOINA,  
CALEA DOROBANȚILOR NR.111-131, BL.9,  
SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚII ȘI PROCEDEU DE TRATARE A OBIECTELOR  
DIN PIELE PENTRU CONFERIREA ACTIVITĂȚII  
ANTIBACTERIENE ȘI ANTIFUNGICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de protecție antimicrobiană a obiectelor din piele. Procedeu, conform invenției, constă în tratarea suprafeței de piele cu o compoziție formată din nanoparticule de argint stabilizate cu polimeri biocompatibili de tip PVS sau PEG în soluții de alcool izopropilic, prin aplicarea prin pulverizare,

pensulare sau tamponare care aderă la suprafața și structura pielii și asigură activitate antibacteriană și antifungică prelungită.

Revendicări: 2



## COMPOZIȚII ȘI PROCEDEU DE TRATARE A OBIECTELOR DIN PIELE PENTRU CONFERIREA ACTIVITĂȚII ANTIBACTERIENE ȘI ANTIFUNGICE

Ovidiu-Cristian OPREA, Anton FICAI, Denisa FICAI, Ludmila MOTELICA, Roxana  
TRUȘCĂ, Ecaterina ANDRONESCU

### Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Prezenta invenție se refera la obținerea unor compoziții formate din nanoparticule de argint protejate cu polimeri biocompatibili, gen PVP, PEG,.... pentru tratarea obiectelor din piele precum mânusi, fețele și interiorul pantofilor, brățuri, alte articole vestimentare din piele gen pantaloni, haine, șepci, curele, portofele (în general produse de marochinărie) precum și a pergamentelor și coperților din piele etc., pentru a le conferi o protecție antimicrobiană.

Anumite produse din piele, precum mânușile, brățările, șepcile, pantalonii, portofelele, borsetele etc intră în contact direct cu corpul uman și pot în timp să devină focare de dezvoltare a bacteriilor și fungilor, având în vedere existența mediului umed și proximitatea pielii umane. In cazul altor produse precum pantofii, mânușile, pantalonii etc există un contact prelungit între suprafețele acestor obiecte și diverse zone publice care pot avea un grad mai mic sau mai mare de contaminare cu microbi. Spălarea acestor produse din piele nu este posibilă în toate cazurile și în consecință conferirea unei protecții antimicrobiene printr-un tratament ușor de aplicat prezintă multiple avantaje.

Stocarea sezonieră a obiectelor din piele (mânuși și cizme peste vară sau pantofi și mingii peste iarnă) poate duce la dezvoltarea unor colonii microbiene (fungi în special) pe suprafețele mai puțin aerisite. Astfel de obiecte capătă un miros specific de mușgai și pot prezenta un real pericol pentru sănătate.

Una dintre problemele actuale cu care se confruntă bibliotecile, arhivele, dar și colecționarii particulari sau clienții ocazionali ai anticariatelor, este reprezentată de degradarea pergamentelor sau a coperților din piele ale cărților, mai ales a celor depozitate în condiții mai puțin controlate. De cele mai multe ori colecționarii particulari, dar și bibliotecile sau instituțiile mai mici, nu au puterea financiară necesară pentru a angaja un restaurator profesionist și/sau pentru a achiziționa echipamentele necesare, extrem de scumpe. Acest tratament asigură o rezistență sporită a suportului de tip proteic (pergament sau copertă din piele) față de atacul fungic și față de dezvoltarea coloniilor microbiene.

### Descrierea stadiului actual

Condițiile improprie de stocare a obiectelor din piele (fie produse de marochinărie, fie articole sportive sau pergamente și cărți) pot conduce la dezvoltarea bacteriilor, fungilor sau mușgaiurilor pe suprafața acestora. De asemenea în cazul anumitor obiecte, simpla utilizare a lor (încălțăminte, brățări etc) duce la apariția umezelii în contact cu pielea transpirată și favorizează dezvoltarea florei microbiene, fapt indicat de mirosul specific pe care aceste obiecte îl capătă. Pe lângă neajunsul acestui miros există și problema degradării exercitate de flora microbiană, dar mai ales îngrijorătoare sunt efectele asupra sănătății persoanelor.

Pentru îndepărtarea florei microbiene fiecare persoană încearcă diverse metode, de la simpla spălare (cu riscul de a deteriora ireversibil obiectul din piele), până la tamponarea cu soluții de oțet, aplicarea de creme protectoare peste flora microbiană, sau tamponarea cu alcool medicinal. Nici una dintre aceste metode nu asigură o protecție antimicrobiană de durată și de cele mai multe ori aplicarea lor duce la scăderea duratei de viață a obiectului prin deteriorarea pielii. In plus aceste metode nu pot fi aplicate în cazul cărților sau pergamentelor.

De asemenea niciuna dintre aceste metode nu oferă o protecție antimicrobiană în cazul branțurilor sau a fețelor interioare ale pantofilor, suprafețe care sunt menținute în contact cu transpirația, în mediu umed propice proliferării microbiene. În aceste cazuri numai prezența continuă a agentului antimicrobian la suprafața pielii poate inhiba dezvoltarea bacteriilor și fungilor.

### **Problema tehnică**

Pot fi identificate două probleme în acest moment, una economică, și una tehnică. Pe piață se găsesc obiecte din piele care sunt tratate de către producător pentru a avea o activitate antimicrobiană, dar sunt într-o gamă restrânsă și au un cost ridicat. În acest moment nu există o soluție accesibilă în mod direct consumatorilor prin care aceștia să își poată trata singuri diversele obiecte din piele pe care le dețin, în funcție de necesități. De asemenea nu există o metodă prin care să se poată trata obiecte din piele atât de diferite precum branțuri, mingii, brățări sau coperti. Metodele enumerate în capitolul anterior nu oferă în mod real o protecție, ci sunt doar paliative pentru îndepărtarea anumitor efecte vizibile precum mirosul sau acoperirea zonelor afectate în speranța că nu se mai observă. Nici una dintre metodele de curățare nu asigură o protecție de lungă durată suportului proteic din piele. Pentru a avea un efect antimicrobian de durată, agenții care asigură activitatea antifungică și antibacteriană trebuie să rămână în contact cu suportul proteic al pielii.

### **Soluția tehnică**

Compoziția prezentată în acest brevet presupune utilizarea unor nanoparticule de argint acoperite/stabilizate cu polimeri biocompatibili precum PVP sau PEG, în soluții de alcool izopropilic, ambele componente având acțiuni antifungică și antibacteriană. Aplicarea se poate realiza prin pulverizare, pensulare sau tamponare, în funcție de natura obiectului. În condițiile în care produsele ce urmează a fi sterilizate/decontaminate sau tratate preventiv permit un tratament avansat, acestea pot să fie expuse la un tratament prelungit care să permită legarea chimică a nanoparticulelor de Ag prin legături covalente, prin intermediul punților -SH, avantajul major al legării covalente fiind acela că nanoparticulele vor persista pe suprafață pentru o perioadă lungă de timp și implicit activitatea protectoare/antimicrobiană se va manifesta pentru o perioadă lungă de timp. Tratamentul obiectelor din piele se va realiza în mod ușor și direct de către posesor și în acest fel se poate prelungi durata de viață a obiectului, dar în același timp se îmbunătățește și calitatea vieții posesorului prin eliminarea unui potențial focar microbian.

Nanoparticulele de Ag, de formă trigonală (au activitatea antimicrobiană cea mai ridicată [1]), sferică, hexagonală, etc. care rămân prinse în textura fibrelor de collagen sau se leagă prin legături covalente de structura proteică a obiectului tratat sau pergamentului vor asigura o activitate antimicrobiană remanentă, care va împiedica reparația agenților patogeni și dezvoltarea florei microbiene. Activitatea antibacteriană și antifungică a nanoparticulelor de Ag este bine cunoscută motiv pentru care aceste nanoparticule au fost testate și exploatate în numeroase aplicații [2-3]. Nanoparticulele au nevoie de stabilizare pentru a evita oxidarea, și din acest motiv nanoparticulele vor fi acoperite cu polimeri precum PVP sau PEG. Alegerea polimerului biocompatibil este realizată pentru a împiedica apariția unor eventuale reacții alergice în cazul în care obiectele vin în contact prelungit cu pielea umană (brățări, sandale, mânuși etc) și de asemenea, să asigure o interacție cu suportul pe care urmează să fie aplicat. Aceste precauții nu sunt neapărat necesare pentru obiectele din piele care nu au un contact direct, prelungit cu pielea umană (coperti, pergamente, mingii, branțuri etc) dar pentru un plus de siguranță în utilizarea soluțiilor propuse, nanoparticulele de Ag vor fi întotdeauna stabilizate cu polimeri biocompatibili.

2  


Alcoolul izopropilic utilizat pentru obținerea soluțiilor prezintă la rândul său activitate antimicrobiană și în acest fel se asigură o acțiune sinergică cu nanoparticulele de Ag obținându-se o eliminare a 99.9% dintre bacterii și fungi [1,4]. În acest sens, prezenta cerere de brevet propune o compoziție a soluțiilor bazată pe nanoparticule de Ag stabilizate cu polimeri biocompatibili, într-o soluție de alcool izopropilic, astfel încât vor exista două clase de substanțe cu activitate antibacteriană și antifungică, sinergică, pentru o mai bună eliminare a microorganismelor patogene. Prezența alcoolului izopropilic va avea un efect inițial de șoc asupra florei microbiene, el urmând să se evapore rapid apoi.

Alcoolul izopropilic este ales special și pentru evaporarea rapidă, astfel încât să nu existe efecte adverse asupra structurii proteice a pielii (cum s-ar întâmpla în cazul unor soluții apoase spre exemplu). De asemenea alcoolul izopropilic nu afectează cernelurile utilizate în trecut pentru realizarea înscrisurilor pe suport pergament.

O parte din nanoparticulele de Ag aflate pe suprafața pielii sau pergamentului se va transfera în spațiile dintre fibrele de collagen unde va asigura o activitate antimicrobiană de durată, împreună cu nanoparticulele care rămân la suprafață și care mai pot fi dizlocate în urma diverselor activități abrazive.

Glicerina se poate adăuga sistemului coloidal în concentrații mici, în special datorită faptului că poate conferi creșterea viscozității (stabilității coloidale) și, de asemenea, poate asigura condițiile reducătoare necesare pentru a se evita oxidarea  $Ag^0$ .

#### **Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii**

Avantajele soluțiilor de igenizare propuse constau în activitatea sinergică, complexă a agenților antimicrobieni, nanoparticule de Ag trigonale, stabilizate cu polimeri biocompatibili glicerină și alcool izopropilic precum și în faptul că se poate asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată după aplicare. De asemenea este foarte important faptul că această soluție permite tratarea individuală a diverselor obiecte din piele, în funcție de necesități, obiecte care nu au avut un astfel de tratament aplicat în momentul fabricării lor. Soluția este aplicabilă și în cazul coperților din piele și a pergamentelor, ajutând la prezervarea îndelungată a acestora.

Nanoparticulele de Ag stabilizate cu polimeri biocompatibili de tip PVP sau PEG vor adera la fibrele proteice și vor rămâne prinse atât la suprafața obiectului cât și în mai adânc în structura pielii și vor asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată. Aderența nanoparticulelor se va realiza și prin dezvoltarea unor legături covalente Ag-S prin intermediul grupărilor -SH din proteine. În aceste condiții, legarea chimică a nanoparticulelor de Ag va asigura o activitate antimicrobiană prelungită și, mai mult, eliberarea ionilor de Ag sau a nanoparticulelor în mediu va fi mai scăzută deci implicațiile negative asupra mediului vor fi reduse.

#### **Descriere**

Sistemele de nanoparticule de Ag cu activitate antibacteriană propuse constau în îmbinarea rațională a mai multor componente cu rol complementar și sinergic. Atât nanoparticulele de Ag cât și alcoolul izopropilic au activitate antimicrobiană dovedită asupra bacteriilor patogene sau mucegaiurilor. Combinarea lor va conduce la o eficiență sporită a produsului de curățare. Alcoolul izopropilic poate fi văzut și ca mediu de transport, asigurând o penetrare rapidă a nanoparticulelor în masa pielii, astfel încât nanoparticulele să nu rămână doar la suprafață, ci să se fixeze în textura materialelor tratate. Nanoparticulele de Ag au capacitatea de a adera la fibrele de collagen atât la suprafața cât și în masa pielii, asigurând prin prezența lor activitatea antibacteriană și antifungică de durată. Mai mult, mediul alcoolic va permite și reacția de adsorbție a nanoparticulelor de Ag pe suprafața produselor prin intermediul legăturilor SH din compoziția materialelor proteice. Prezența în faza inițială a

alcoolului izopropilic potențează acțiunea microbică a nanoparticulelor de Ag în momentul aplicării produsului. Produsul se va găsi în flacoane cu un conținut de aproximativ 10 mL, suficient pentru tratarea unor obiecte mari din piele. Produsul poate fi stocat o perioadă îndelungată fără a-și pierde proprietățile mai ales datorită prezenței glicerinei care are și rol protectiv, antioxidant, protejând nanoparticulele de Ag împotriva oxidării.

Cele mai importante compoziții propuse sunt prezentate în cele ce urmează:

#### **Exemplul 1:**

Soluție formată din nanoparticule de Ag (trigonale, sferice, cubice, hexagonale etc. cu dimensiuni nanometrice, de preferat în domeniul 1-50 nm, dimensiunea și forma fiind adaptabilă în funcție de aplicația vizată) stabilizate cu polivinilpirolidonă (PVP), dispersate în alcool izopropilic (1%). La această compoziție de bază se pot adăuga componente ternare, naturale sau sintetice, inclusiv compuși cu activitate antimicrobiană dar și agenți cu rol stabilizator, spre exemplu glicerină (în concentrație mică deoarece acesta va persista pe suprafața materialului tratat însă este foarte bine tolerată, nu induce probleme de mediu/sanătate publică și suplimentar poate asigura o lubrifiere a suprafeței (mai ales util în cazul produselor de piele (curele, obiecte vestimentare din piele, etc.).

#### **Exemplul 2:**

Soluție formată din nanoparticule de Ag (trigonale, cu dimensiune aproximativ de 10 nm) stabilizate cu polietilenglicol (PEG), dispersate în alcool izopropilic (1%). Existența grupelor -OH din structura nanoparticulelor de Ag stabilizate va permite totodată o foarte bună aderență inclusiv pe suprafețele celulozice (dar și piele), legăturile de H formate fiind suficient de puternice pentru o persistență de lungă durată inclusiv pe suporturile celulozice. La această compoziție de bază se pot adăuga componente ternare, naturale sau sintetice, inclusiv compuși cu activitate antimicrobiană, dar și agenți cu rol stabilizator, spre exemplu glicerină (în concentrație mică deoarece acesta va persista pe suprafața materialului tratat însă este foarte bine tolerată, nu induce probleme de mediu/sănătate publică și suplimentar poate asigura o lubrifiere a suprafeței (mai ales util în cazul produselor de piele (curele, obiecte vestimentare din piele, etc.).

#### **Referințe bibliografice**

- [1] I.A. Nedelcu, A. Fikai, M. Sonmez, D. Fikai, O. Oprea, E. Andronescu – “Silver based materials for biomedical applications” - Current Organic Chemistry, 18 (2), 2014, p.173-184
- [2] A. Pica, C. Guran, E. Andronescu, O. Oprea, D. Fikai, A. Fikai – “Antimicrobial performances of some film forming materials based on silver nanoparticles” - Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 14(9-10), 2012, p. 863 – 868
- [3] Yiliang Wu et al., - U.S. application Ser. No. 10/733,136 filed Dec. 11, 2003, titled “NANOPARTICLE DEPOSITION PROCESS.” [Methods of making silver nanoparticles and their applications][ Silver nanoparticle-composite fabric-supported catalyst, and use thereof; WO2017181380A1]
- [4] A.C. Burdusel, O. Gherasim, A.M. Grumezescu, L. Mogoanta, A. Fikai, E. Andronescu – „Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview” – Nanomaterials, 8(9), 2018



## Revendicări

1. Compoziție din nanoparticule de Ag protejate cu polimeri biocompatibili, **caracterizate prin aceea că** îmbină acțiunea mai multor componente cu activitate antimicrobiană / antibiofilm: nanoparticule de Ag stabilizate cu PEG sau PVP, cu formă trigonală, hexagonală sau sferică, cu dimensiune controlată și coroborată cu forma. În cazul nanoparticulelor de Ag sferice se preferă particule foarte fine, de ordinul nanometrilor, în timp ce în cazul utilizării nanoparticulelor trigonale teșite, hexagonale, etc., dimensiunea este de ordinul zecilor de nanometrii, ca de exemplu ~ 20nm), dispersate în alcool izopropilic. La aceste compoziții inovative, se pot adăuga atât componenți ternari, naturali sau sintetici cât și agenți de stabilizare precum glicerina (în special cu rol antioxidant), dar și foarte bine tolerat de organism, în cazul unor produse care intră în contact cu pielea.
2. Procedeu de tratare a produselor din piele, caracterizat prin aceea că soluțiile de la punctul 1 sunt aplicate prin pulverizare, tamponare sau pensulare, volatilizarea relativ lentă a alcoolului izopropilic – dar și a umidității din aceste materiale permițând și dezvoltarea de legături covalente prin intermediul legăturilor -SH cu suprafețele nanoparticulelor de Ag. Nanoparticulele rămase pe suprafața pielii sau care pătrund în interiorul pielii se vor lega covalent de fibrele de collagen și vor asigura o activitate antimicrobiană de durată.