



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00572**

(22) Data de depozit: **23/09/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. **3/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE, STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI MOLECULARE, STR. DONATH NR.67-103, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **GAIDAU CARMEN, STR.ALEXANDRU PAPIU ILARIAN NR.6, BL.42, SC.2, ET.6, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STANCA MARIA, STR. SERG. MAJ. CARA ANGHEL, NR.9, BL.C56, SC.2, ET.7, AP.99, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STANCULESCU IOANA, ALEEA DOLINA, NR.8, BL.137, SC.2, AP.25, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ROȘU MARCELA CORINA, CALEA DOROBANȚILOR, NR.109, BL.16, SC.2, AP.60, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;**
• **SOCACI CRINA-ANCA, STR. VORONEȚ, NR.65A, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ALEXE COSMIN-ANDREI, STR.DEZROBIRII NR.18-38, BL.33, SC.4, AP.148, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTINESCU RODICA ROXANA, STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7, AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PIEI CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE DURABILE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

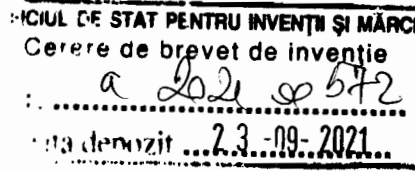
Invenția se referă la un procedeu de finisare a suprafețelor pieilor naturale de ovine sau bovine cu nanocompozite de $TiO_2 - N/Ag$ și $TiO_2 - N/Ag/GO$ (grafenoizi) și prin expunerea la radiații gama în vederea obținerii unor suprafețe antimicrobiene, pieile naturale astfel tratate fiind utilizate în industria care confecționează încălțăminte de protecție, industria de automobile, aeronautică, industria mobilei și în alte domenii asemenea. Procedeu de finisare a pieilor conform invenției constă în spreierea pieilor cu straturi de bază formate din 25% w/w polimer acrilic compact, 11% w/w pastă de pigment și 0,1...5% w/w nanocompozite antimicrobiene cum sunt TA1, TA2, TA3, TA1 - GO, TA2 - GO sau TA3 - GO

dispersate în soluție alcoolică 1: 2 prin ultrasonare timp de 15 minute, cu uscare intermediară între straturi, călcare după ultimul strat la o temperatură de 50°C și presiune de 100 atm., urmată de fixare cu două straturi finale de emulsie de nitroceluloză 70% în apă, cu uscare intermediară între straturi și călcare filală la o temperatură de 50°C și presiune de 100 atm., iar după aceste tratamente pieile finisate se ambalează etanș în pungi de polietilenă și se tratează cu 25 kGy radiație gamma.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





9

PIEI CU PROPRIETATI ANTIMICROBIENE DURABILE SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA

Inventia se adreseaza industriei de pielarie si se refera la un procedeu prin care se finiseaza pieile naturale la suprafata cu nanocompozite de TiO_2-N/Ag si $TiO_2-N/Ag/GO$ (grafenoxizi), in vederea obtinerii unor suprafete antimicrobiene, urmata de expunerea la radiatie gamma, cand proprietatile se amplifica pe termen mai indelungat. Inventia se adreseaza atat industriei de confectii incaltaminte de protectie (medicala, industria alimentara, industria medicamentelor etc) cat si industriei de automobile sau mobila, care este interesata de a asigura o siguranta sporita a pasagerilor impotriva bacteriilor si fungilor care se regasesc pe suprafata tapiteriilor din piele naturala. Aceste suprafete pot reprezenta medii favorabile pentru micoorganisme ce pot supravietui timp indelungat pe aceste materiale, astfel dand nastere bolilor cu transmitere incrucisata [1]. Interesul pentru pieile „hygiene-safe” este tot mai mare la nivelul intregii societati si a autoritatilor medicale datorita infectiilor rezistente la tratamente medicale [2,3], iar industria producatoare de incaltaminte si imbracaminte solicita materiale si tehnologii inovative pentru realizarea acestor cerinte de piata.

Se cunoaste faptul ca nanoparticulele de Ag prezinta proprietati antimicrobiene exceptionale si confera pielii proprietati antimicrobiene datorita capacitatii ionilor de Ag de a realiza legaturi cu gruparile nucleofile ale majoritatii virusurilor, bacteriilor si fungilor, astfel intrerupand functiile reproductive ale acestora si cauzand in final eradicarea lor [EP1778010A2].

In patentul **WO2018216855A1** structuri fibra/material/fibra au fost impregnate in solutii apoase de saruri de Ag, produsul avand in final proprietati antimicrobiene foarte bune. Dezavantajul metodei il prezinta faptul ca fabricarea materialului se bazeaza pe factori de mediu (lumina solara) care nu sunt constanti, iar sinteza nu se poate efectua noaptea.

Utilizarea nano dioxidului de titan in proportie de 1-1,5% incarcat cu 2-6% argint intr-un amestec de rasina epoxidica (25-35%) si rasina poliesterica (25-35%) impreuna cu alti agenti de dispersie si reticulare pentru acoperirea suprafetelor, conduce la cresterea fotoactivitatii nano dioxidului de titan in domeniul vizibil cu efecte antimicrobiene [CN109627921A].



In brevetul **CN212661133U** straturi de nano dioxid de titan si nano argint au fost depuse pe suprafata de netesut de polipropilena utilizat la confectionarea mastilor de protectie, prin pulverizare in vid. Acoperirea, conform inventiei asigura eficienta filtrarii virusului, debitul instantaneu de expiratie si rata de filtrare in vitro a bacteriilor la nivel de 99,99%.

Conform brevetului **KR20060019150A** nano particulele de Ag si Ag-TiO₂ (31,5% Ag si 68,5 Ti) s-au folosit pentru realizarea de talpi interioare (confectionate din ethylene vinyl acetate) pentru incaltaminte in vederea obtinerii efectelor antimicrobiene si deodorante.

In cadrul brevetului **RO 127655 B1**, blanurile sunt tratate cu nano argint dispersat in solutie apoasa de poliuretan, cu efecte privind rezistenta antibacteriana si antifungica. In alt brevet, **RO127959 B1**, la finisarea suprafetei pieilor se utilizeaza nano particule de dioxid de titan (cu marimea medie a particulei de 20 nm) decorate cu nano argint (marimea medie a particulei de 19 nm) prin metoda electrochimica de sinteza. Suprafata pielii a prezentat proprietati de autocuratare sub influenta luminii ultraviolete in cadrul testelor de patare artificiala cu substante organice colorate. In cererea de brevet **EP3489370A1** sunt prezentate efectele antimicrobiene si de autocuratare ale suprafetelor de piei finisate cu nanoparticule de dioxid de titan dopat cu azot si decorate electrochimic cu nano argint.

Spre deosebire de brevetele prezentate mai sus, brevetul prezent prezinta o metoda de finisare a suprafetei pielii naturale cu nano compozite pe baza de nano dioxid de titan si nano argint cu sau fara grafenoxid, care asigura proprietati antimicrobiene fata de pielea finisata fara nanocompozite, proprietati care sunt activate prin tratare cu radiatie gamma, permitand un efect durabil, cu eficienta crescuta, evidentiata dupa 1 luna de la tratament.

Procedeeul de finisare uscata a pieilor naturale prin incorporarea nano compozitelor de nano TiO₂ cu nano Ag si/sau GO urmata de iradiere cu radiatii gamma prezinta urmatoarele avantaje:

- Confera proprietati antimicrobiene superioare pieilor tratate cu nano compozitelor de nano TiO₂ cu nano Ag si/sau GO;
- Proprietatile antimicrobiene rezista o durata mai lunga de timp;
- Proprietatile antimicrobiene pot fi activate prin tratare cu radiatie gamma;
- Pieile se finiseaza in mod clasic, fara a influenta esential procesul tehnologic;



- Impactul redus asupra mediului prin eliminarea biocidelor organice clasice (volatile, toxice și cu efecte nedurabile) și înlocuirea acestora cu o nanocompozite fără volatilitate, durabile, activate prin tratamente cu radiație gamma
- Se poate aplica pe orice tip de piele naturală

Procedul de obținere a pieilor cu proprietăți antimicrobiene durabile constă în finisarea de suprafață prin pulverizare succesivă a straturilor de bază cu nanocompozite pe bază de TiO_2 -Ag și TiO_2 -Ag-GO cu concentrații de Ag de la 1% la 3%, urmată de fixare prin pulverizare cu lac nitrocelulozic, ambalarea etansă în pungi de polietilenă și tratarea cu doze de 25 kGy în instalația de tip SVST Co-60/B cu surse de ^{60}Co de 100.000 Ci. Schema metodei de finisare de suprafață și tratarea cu radiație gamma a pieilor cu proprietăți antimicrobiene durabile este prezentată în Figura 1. Pieile realizate sunt prezentate în Figura 2 și notațiile corespund compoziției nanocompozitului utilizat după cum urmează: TA1, TA2 și TA3 reprezintă piei tratate cu TiO_2 -Ag în care Ag are concentrații de la 1% la 3%, iar TA1-GO, TA2-GO și TA3-GO sunt tratate cu nanocompozite de TiO_2 -Ag-GO în care Ag are concentrații de la 1% la 3%. În vederea identificării proprietăților antimicrobiene durabile activate de tratamentul cu radiație gamma, s-au analizat proprietățile de rezistență la bacterii gram-negative (*Escherichia coli* ATCC 25922) și gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538) a suprafeței pieilor tratate ca atare, după iradiere cu radiație gamma și după 60 de zile de la iradiere. Rezultatele analizelor indică o creștere a rezistenței proprietăților antimicrobiene, imediat după iradiere și mai ales după 60 de zile de la iradiere, ceea ce demonstrează efectul durabil și posibilitatea dezinfectării/sterilizării durabile a articolelor de piele, în special încălțăminte medicală. Analizele antimicrobiene efectuate conform standardului SR EN ISO 16187-2014 (Încălțăminte și componente ale încălțăminteii. Metoda de încercare pentru evaluarea activității antibacteriene) -Metoda B, Metoda filmului de contact, sunt prezentate în Tabelele 1 și 2.

În continuare se prezintă exemplul de tratare a suprafeței pieilor cu nanocompozite antimicrobiene.

Exemplu:

Pieile ovine sau bovine prelucrate până în stadiul crust sunt acoperite prin spreiere cu straturi de bază formate din 25% w/w polimer acrilic compact, 11% w/w pasta de pigment și 0,1-5% w/w nanocompozite antimicrobiene (TA1, TA2, TA3, TA1-GO, TA2-GO sau TA3-GO) dispersate în soluție alcoolică (1:2) prin ultrasonare timp de 15 minute, cu uscarea intermediară între straturi,



calcare dupa ultimul strat la 50⁰C si 100 atmosfere, fixare cu 2 straturi finale de emulsie de nitroceluloza 70% in apa, cu uscare intermediara intre straturi si calcare finala la 50⁰C si 100 atmosfere. Pieile se ambaleaza etans in folii de polietilena si se trateaza cu 25 kGy radiatie gamma. Pieile astfel tratate prezinta rezistenta antimicrobiana fata de pieile martor, fara nanocompozite, care este mai mare dupa tratamentul cu radiatia gamma si creste dupa 60 de zile de la tratament.

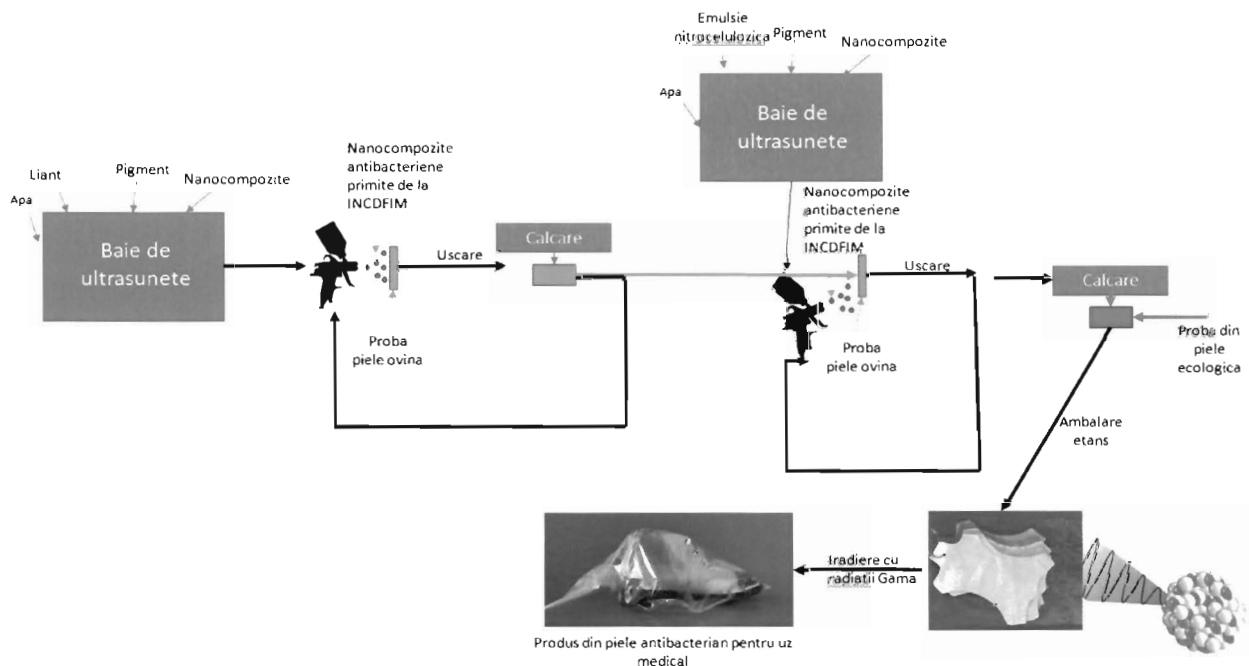


Figura 1. Schema metodei de finisare de suprafata a pieilor cu proprietati antimicrobiene durabile

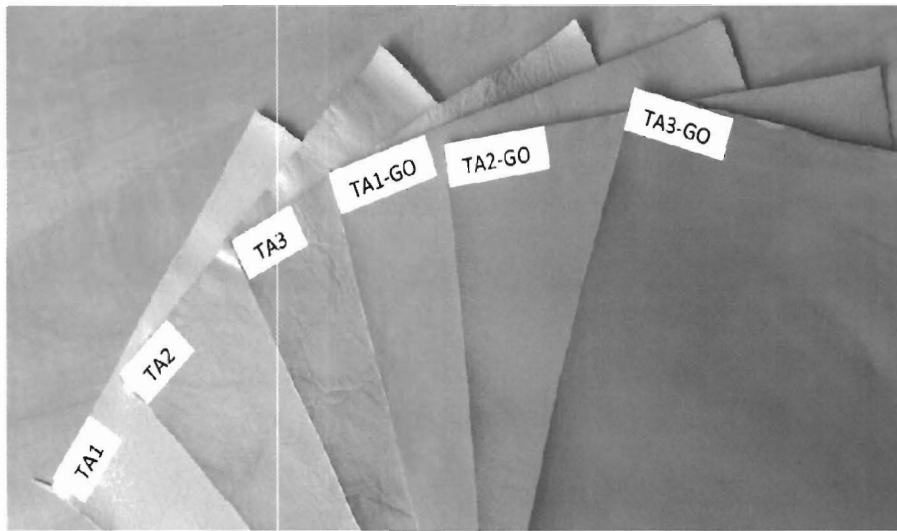


Figura 1 – Pielei cu proprietati antimicrobiene

Tabel 1-Incarcarea microbiologica cu *Escherichia coli* ATCC 25922 a pieilor finisate la suprafata, neiradiate, dupa iradiere si la 60 de zile de la iradiere

Cod proba	Piele finisata cu nanocompozite si neiradiata		Piele finisata cu nanocompozite si iradiata		Piele finisata cu nanocompozite, dupa 60 de zile dupa iradiere	
	UFC/mL	Reducere, %	UFC/mL	Reducere, %	UFC/mL	Reducere, %
TA1	$4,55 \times 10^3$	95,55	$1,72 \times 10^2$	99,83	$4,1 \times 10^1$	99,96
TA2	$5,30 \times 10^3$	94,70	$9,1 \times 10^1$	99,91	1	100
TA3	$2,24 \times 10^3$	97,76	$5,5 \times 10^1$	99,95	1	100
TA1-GO	$2,53 \times 10^3$	97,47	$3,7 \times 10^1$	99,96	0	100
TA2-GO	$2,40 \times 10^3$	97,60	$3,8 \times 10^1$	99,96	0	100
TA3-GO	$2,19 \times 10^3$	97,76	$5,4 \times 10^1$	99,95	0	100
Martor	$2,7 \times 10^4$	12,90	$7,4 \times 10^4$	28,00	$6,35 \times 10^4$	36,50



Tabel 2- Incarcarea microbiologica cu *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 a pieilor neiradiate, dupa iradiere si la 60 de zile de la iradiere

Cod proba	Piele finisata cu nanocompozite si neiradiata		Piele finisata cu nanocompozite si iradiata		Piele finisata cu nanocompozite, dupa 60 de zile dupa iradiere	
	UFC/mL	Reducere, %	UFC/mL	Reducere, %	UFC/mL	Reducere, %
TA1	$4,55 \times 10^3$	98,98	$1,85 \times 10^2$	99,82	$8,7 \times 10^1$	99,91
TA2	$5,30 \times 10^3$	99,08	8×10^1	99,92	0	100
TA3	$2,24 \times 10^3$	99,09	$5,3 \times 10^1$	99,95	0	100
TA1-GO	$2,53 \times 10^3$	99,15	$2,08 \times 10^1$	99,79	0	100
TA2-GO	$2,40 \times 10^3$	97,86	$1,53 \times 10^1$	99,85	0	100
TA3-GO	$2,19 \times 10^3$	90,86	$4,3 \times 10^1$	99,96	0	100
Martor	$2,8 \times 10^4$	17,65	$2,34 \times 10^3$	97,66	6×10^4	40,00



Bibliografie

1. Cioffi, N.; Rai, M. Nano-Antimicrobials: Progress and Prospects, 1st ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012; ISBN 978-3-642-24427-8.
2. Chen, Y.; Yan, L.; Wang, R.; Fan, H.; Zhang, Q. Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with In-situ generated Nano-TiO₂. *Fibers Polym.* 2010, 11, 689–694.
3. Luo, Q.; Gao, H.; Peng, L.; Liu, G.; Zhang, Z. Synthesis of PEGylated chitosan copolymers as efficiently antimicrobial coatings for leather. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 43465–43472.
4. Branka Katusin-Razema, Dusan Razema, Mario Braun, Irradiation treatment for the protection and conservation of cultural heritage artefacts in Croatia, *Radiation Physics and Chemistry* 78 (2009) 729–731



REVENDICARI

1. Procedeu de finisare de suprafata a pieilor **caracterizat prin aceea ca** in vederea conferirii proprietatilor antimicrobiene, pieile ovine sau bovine se finiseaza prin spreiere cu straturi de baza formate din 25% w/w polimer acrilic compact, 11% w/w pasta de pigment si 0,1-5% w/w nanocompozite antimicrobiene (TA1, TA2, TA3, TA1-GO, TA2-GO sau TA3-GO) dispersate in solutie alcoolica (1:2) prin ultrasonare timp de 15 minute, cu uscare intermediara intre straturi, calcare dupa ultimul strat la 50°C si 100 atmosfere, fixare cu 2 straturi finale de emulsie de nitroceluloza 70% in apa, cu uscare intermediara intre straturi si calcare finala la 50°C si 100 atmosfere.
2. Procedeu de finisare de suprafata a pieilor **caracterizat prin aceea ca** in vederea conferirii proprietatilor antimicrobiene durabile, activate, pieile finisate conform revendicarii 1, se ambaleaza etans in pungi de polietilena si se trateaza cu 25 kGy radiatie gamma.
3. Piei antimicrobiene **caracterizate prin aceea ca** proprietatile antimicrobiene durabile se realizeaza conform procedului din revendicarea 2.

