



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00315

(22) Data de depozit: 09/06/2022

(41) Data publicării cererii:
29/12/2023 BOPI nr. 12/2023

(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

(72) Inventatori:
• GAIDĂU CARMEN-CORNELIA,
STR.ALEXANDRU PAPIU ILARIAN NR.6,
BL.42, SC.2, 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;
• 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 ANTIBACTERIENE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE
AL ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere pieilor cu activitate antibacteriană utilizate în industria de pielărie. Procedeu, conform invenției, constă în finisarea suprafeței pieilor de ovine sau bovine prin pulverizare cu un strat de bază compus din 24% masic polimer acrilic, 12% masic pastă de pigment și 0,05...10% masic nanoparticule de CuO cu mărimea medie a particulei de 50 nm, dispersate în PEG 600, respectiv PEG 6000, mai întâi mecanic, respectiv, prin ultrasonare, timp de 15 min, uscare și pulverizare repetată până la acope-

rirea completă, finalizată cu călcare la 50°C și 100 atmosfere, fixare prin pulverizare în două straturi cu emulsie poliuretanică sau emulsie de lac nitrocelulozic în care se dispersează 0,01...5% masic nanoparticule de CuO, uscare intermediară și călcare finală, rezultând piei cu proprietăți antimicrobiene și o dispersie uniformă pe suprafața pielii.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>2022 00315</u>
Data depozit <u>09-06-2022</u>

RO 137835 A2

33

PIEI ANTIBACTERIENE SI PROCEDEU DE REALIZARE AL ACESTORA

Inventia se adreseaza industriei de pielarie si confectiilor din piele, consumatorilor de incaltaminte medicala (personal din spitale, asezaminte de ingrijire si recuperare medicala, centre spa, etc), pacienti cu diabet, sportivi, personal din industria alimentara, medicamentelor etc, si se refera la piei cu suprafata antibacteriana si la procedeul de realizare al acestora.

Pieile antibacteriene, conform inventiei prezinta rezistenta atat la bacterii gram-pozitive (*Saphylococcus aureus* ATCC 6538), cat si la bacterii gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352), se realizeaza prin tehnici de acoperire a suprafetei pieilor care nu necesita echipamente speciale si utilizeaza nanoparticule de oxid de cupru (II).

Se cunoaste faptul ca suprafata pieilor naturale constituie un mediu favorabil dezvoltarii microorganismelor, datorita continutului predominant organic al acestora. Substantele chimice antimicrobiene se utilizeaza in cantitati de 0,2-1%, prezinta toxicitate ridicata pentru personalul care le dozeaza si prezinta potential alergen pentru consumatori. Cele mai cunoscute substante antimicrobiene de sinteza sunt: o-fenil-fenol (OPP), p-cloro-m-crezol (PCMC, CMK), 2-n-octil-4-izotiazolin-3-ona (OIT), 2-(tiociano-metil-tio-benzo-tiazol) (TCMB) sau combinatii ale acestora [1-3]. Aceste substante active, fiind compusi organici sunt volatile, si tratamentul pieilor cu acestea poate sa nu fie durabil pentru perioada de post-fabricare. De altfel, aceste substante pesticide sunt concepute pentru conservarea pielii in timpul procesarii si transportului nu pentru protectia consumatorilor finali.

Necesitatea realizarii produselor de larg consum cu proprietati antimicrobiene a devenit o cerinta stringenta datorita potentialului mare de raspandire a bolilor contagioase (COVID-19) sau intraspitalicesti prin intermediul suprafetelor. Se cunoaste faptul ca cele mai infective tulpini virale pot supravietui pe suprafete timp de zeci de ore pana la 7 zile [4], ceea ce creaza premisele pentru transmiterea bolilor. De asemenea, utilizarea intensiva a antibioticelor poate crea fenomenul de rezistenta la antibiotice a tulpinilor microbiene, ceea ce conduce la cresterea incidentei bolilor cu evolutie dificila si care necesita un timp indelungat de spitalizare. O alta categorie de consumatori afectati de infectii ale piciorului sunt persoanele cu diabet, care datorita neuropatiei dezvolta rani si infectii asociate. O incaltaminte realizata cu materiale cu proprietati antimicrobiene este recomandabila persoanelor cu diabet. Si pentru alte sortimente de piei, cum

sunt cele de tapiterie pentru mobila, automobile sau avioane este important sa prezinte protectie antimicrobiana, in conditiile in care masurile de biosecuritate au devenit din ce in ce mai importante. Impactul social si economic al materialelor antimicrobiene justifica costul mai mare al noilor produse.

Utilizarea nanoparticulelor de oxizi metalici, ca alternativa la substantele organice de sinteza s-a dovedit eficienta datorita cantitatii mici necesare pentru a fi eficiente in distrugerea membranei citoplasmaticе a bacteriilor sau in denaturarea invelisului proteic al virusurilor, in blocarea mecanismelor de supravietuire si multiplicare a agentilor patogeni. De asemenea, lipsa volatilitatii nanoparticulelor de oxizi metalici in stare nano, reprezinta un avantaj, comparativ cu substantele chimice organice.

Patentul **EP 2 993 252 A1** prezinta un procedeu de impregnare al materialelor proteice vegetale sau sintetice cu sulfat de cupru alcalin cu formula $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ obtinut prin tratarea sulfatului de cupru pentahidrat cu amoniac. Desi brevetul revendica si posibilitatea tratarii pielii de orice grosime prin impregnare intr-o solutie de 20% sulfat alcalin de cupru, exemplificarile si eficienta antimicrobiana sunt prezentate numai pentru panza de bumbac.

In brevetul **US 9,161,544 B2** se prezinta proprietatile antibacteriene ale sarurilor insolubile sau cu solubilitate de 1g/L de CuI cu sau fara saruri halogenate de argint pentru aplicatii in dispersii, creme, geluri, acoperiri, polimeri termoplastici sau termorigizi. La fel, se revendica si posibilitatea tratarii pielii si confectiilor din piele cu acest materiale compozite fara a se mentiona eficacitatea tratamentelor. Recomandarile de aplicare a compozitelor functionalizate sunt prin aditionare la flotele de tabacire sau ungere, fara insa a se mentiona eficienta in cazul finisarii de suprafata. Principiul brevetului mentionat anterior este reluat de aceeasi autori in brevetul **US 9,913,476 B2** care mentioneaza aplicarea CuI la aceleasi procese umede de tratament al pielii, fara insa sa se mentioneze eficienta pe produsele finale de piele. Aceeasi autori in brevetul **US 10,034,478 B2** prezinta nanoparticule de 29-8 nm de $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ I, $\text{Ag}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}$ I si respectiv, $\text{Ag}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}$ I cu potentiale aplicatii pentru tratarea pieilor in flote apoase de tabacire sau ungere, fara a furniza date despre proprietatile antimicrobiene ale produselor tratate astfel. Brevetul **US 2013/0315972 A1** prezinta compozitii antimicrobiene pe baza de saruri de cupru cu particule de 3-1000 nm, obtinute prin macinare si functionalizate cu substante de tipul aminoacizi, acizi, tioli, polimeri hidrofilici, emulsii de polimeri hidrofobici si surfactanti.

Combinatia de ioni de argint si de cupru este prezentata in patentul **US 2007/0243263 A1** ca fiind eficienta pentru tratarea suprafetelor impotriva virusului SARS si a celui de gripa aviara. Brevetul indica concentratii de 0,1-30% surse ionice de argint si cupru (in proportie de 1:20 pana la 20:1), in compozite de acoperire cu proprietati antivirale.

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) si obtinute prin metoda electrochimica de sinteza. Suprafata pielii a prezentat proprietati de auto-curatare 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, in brevetul prezent se descriu piei antimicrobiene si metoda de realizare a acestora care utilizeaza ca substante active nanoparticulele de CuO cu marimea medie a particulei de 50 nm.

Pieile antibacteriene realizate ating performante maxime, conform metodei finului descrisa de standardul SR ISO 16187:2013, Incaltaminte– Metode de testare pentru fete de incaltaminte, captuseali si acoperisuri de brant.-Activitatea antibacteriana.

Pieile antimicrobiene si procedeul elaborat pentru realizarea acestora prezinta urmatoarele avantaje:

- pieile antimicrobiene prezinta aspect neted, comparabil cu pieile martor, fara nanoparticule (Fig.1);
- procedeul elaborat permite realizarea de culori medii si inchise, culori care au o pondere de peste 50% din productia curenta pe piei;
- activitatea antimicrobiana a pieilor realizate este de 100% la bacterii gram-pozitive si bacterii gram-negative (Tabelele 1 si 2);

-suprafata pieilor prezinta rezistente comparabile cu cele martor sau in limitele acceptate de standardele de produs (Tabel 3);

-procedeul elaborat este simplu, nu necesita modificarea esentiala a tehnologiilor existente;

-pieile realizate pot fi utilizate nu numai pentru incaltaminte ci si pentru articole de marochinarie, haine sau tapiterie;

-impactul asupra mediului este redus, se inlocuiesc biocide organice de sinteza cu efecte nedurabile cu nanoparticule de oxid de cupru, utilizate si in domeniul medical, imersate in polimeri filmogeni;

-impactul social si economic este considerabil avand in vedere reducerea riscurilor de raspandire a bolilor contagioase, prin mentinerea activitatilor economice, reducerea spitalizarilor si chiar salvarea vietii.

Procedeul, conform brevetului s-a realizat prin utilizarea a doua tipuri de lacuri de fixare (cu emulsii poliuretanic si cu lacuri nitrocelulozice) si cu doua tipuri de agenti de dispersie a nanoparticulelor (PEG 600 si PEG 6000). In toate cazurile s-au obtinut piei cu activitate antimicrobiana (Tabelele 1 si 2) si cu o dispersie uniforma pe suprafata pielii (Tabel 4).

Pieile obtinute prezinta proprietati antibacteriene (Tabel 1) de reducere a incarcarii bacteriene de 100%, in toate cele patru variante de fixare experimentate, comparativ cu pieile martor, cu 19,88-22,38%, respectiv, 84,73-87,50% activitate de reducere a bacteriilor gram-pozitive (*Staphylococcus aureus ATCC 6538*). Pieile obtinute prezinta activitate antibacteriana la expunerea la bacterii gram-negative (*Klebsiella pneumoniae ATCC 4352*) de 100% in toate cazurile experimentate, comparativ cu pieile martor cu 24,68-31,73%, respectiv 41,28-77,58% (Tabel 2).

Rezistentele finisajului pieilor tratate cu nanoparticule de CuO prezinta rezistente comparabile cu cele ale martorilor, sau in limitele acceptate de standardele de produse (Tabel 3).

Procedeul de realizare a suprafetelor de piele antibacteriana consta in dispersia nanoparticulelor de CuO cu marime de particule medie de 50 nm in polietilenglicol cu masa moleculara de 600 Da sau 6000 Da prin amestecare mecanica pana la omogenizare si ultrasonare in compozite polimerice de baza si de fixare. Finisarea pieilor se realizeaza in mod clasic prin

pulverizarea straturilor succesive de compozitii filmogene de baza, alternate cu etape de uscare libera si calcare, finalizate prin aplicarea a doua straturi succesive de emulsii de fixare, cu uscare intermediara si calcare finala.

In continuare este prezentat un exemplu care descrie cele patru variante de finisare a suprafetei pieilor antimicrobiene. Probele de referinta s-au realizat identic, mai putin adaosul de nanoparticule antibacteriene.

Exemplul 1

Pieile ovine sau bovine tabacite si retanate standard au fost acoperite prin pulverizare cu un strat de baza compus din 24% (% de masa) polimer acrilic compact, 12% pasta de pigment in nuanta pielii crust si 0,05-10% (% de masa) nanoparticule de CuO (Merck) cu marimea medie de particula de 50 nm, care sunt dispersate in PEG (600 -variantele 1 sau 6000-variantele 2) mecanic mai intai si apoi prin ultrasonare timp de 15 minute si apoi, pieile sunt uscate liber si se repeta pulverizarea pana la acoperirea completa, finalizata cu calcare la 50⁰C si 100 atmosfere timp de 2 secunde. Pieile se fixeaza apoi cu emulsie poliuretanică de tip mat sau emulsie de lac nitrocelulozic (de tip lucios) in care se disperseaza in mod similar cantitati de 0,01-5% (% de masa) de nanoparticule de CuO, prin pulverizare in doua straturi, cu uscare intermediara si calcare finala la 50⁰C si 100 atmosfere timp de 2 secunde.

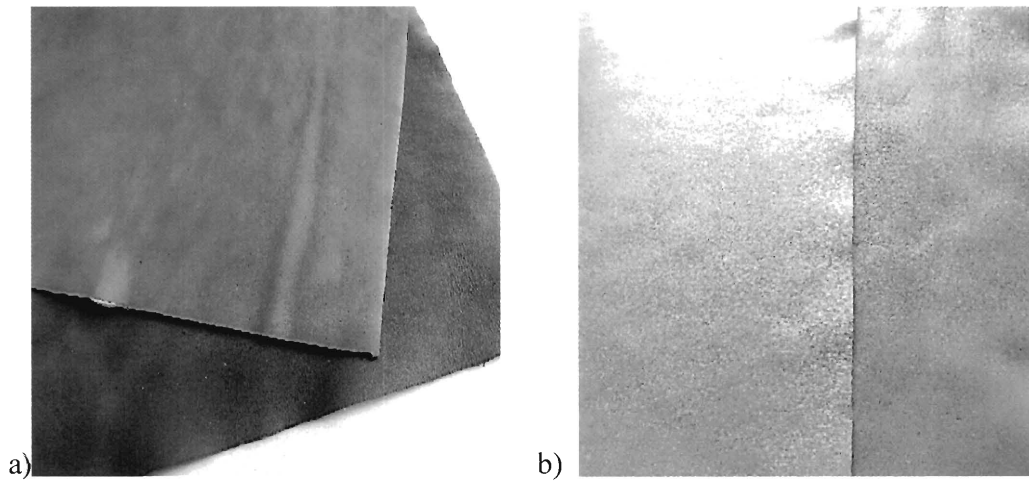


Figura 1 – Piei cu proprietati antimicrobiene finisate cu nanoparticule de CuO:
a) fixate cu lac de fixare mat; b) fixate cu lacuri nitrocelulozice

Tabel 1- Rezistenta la *Saphylococcus aureus* ATCC 6538

Proba	Rezultat, CFU/mL	R%	Log ₁₀ red.
Concentratie inocul	$T_0=1 \times 10^5$		
Proba martor cu PEG 600 si fixata mat, C1	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 12,5 \times 10^3$	87,50	0,90
Proba martor cu PEG 600 si fixata lucios, C1L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=80,125 \times 10^3$	19,88	0,10
Proba martor cu PEG 6000 si fixata mat, C2	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 15,275 \times 10^3$	84,73	0,82
Proba martor cu PEG 6000 si fixata lucios, C2L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 77,62 \times 10^3$	22,38	0,11
Proba cu PEG 600 si fixata mat, P1	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 1$	100	5,00
Proba cu PEG 600 si fixata lucios, P1L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=1$	100	5,00
Proba cu PEG 6000 si fixata mat, P2	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=2$	100	4,70
Proba cu PEG 6000 si fixata lucios,P2L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=1$	100	5,00

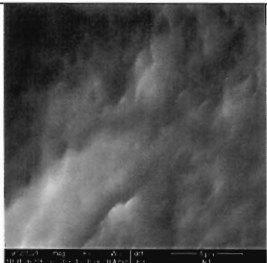
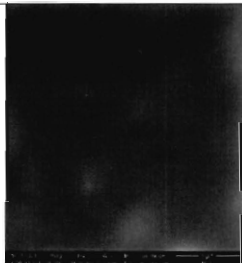
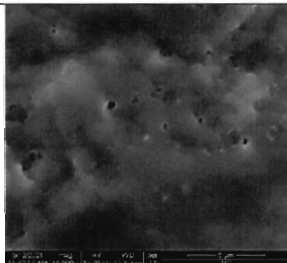

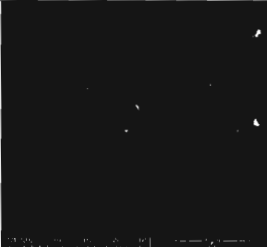



Tabel 2- Rezistenta la *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352

Proba	Rezultat , CFU/mL	R%	Log ₁₀ red.
Concentratie inocul	$T_0=1 \times 10^5$		
Proba martor cu PEG 600 si fixata mat, C1	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 22,425 \times 10^3$	77,58	0,65
Proba martor cu PEG 600 si fixata lucios, C1L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 75,320 \times 10^3$	24,68	0,12
Proba martor cu PEG 6000 si fixata mat, C2	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=58,725 \times 10^3$	41,28	0,23
Proba martor cu PEG 6000 si fixata lucios, C2L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 68,273 \times 10^3$	31,73	0,17
Proba cu PEG 600 si fixata mat, P1	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 0$	100	5,00
Proba cu PEG 600 si fixata lucios, P1L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}= 2$	100	4,70
Proba cu PEG 6000 si fixata mat, P2	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=1$	100	5,00
Proba cu PEG 6000 si fixata lucios, P2L	$T_0=1 \times 10^5$ $T_{24}=3$	100	4,52

Tabel 3- Caracteristici de rezistenta a suprafetei probelor control

Caracteristici	C1	C2	C1L	C2L	P1	P2	P1L	P2L
Rezistenta la abraziune, SR EN 13520: 2003 no revolutii	51000 uzura severa	51000 uzura f.slaba	51000 uzura slaba	51000 uzura severa	51200 luciu	51200 luciu	51200 uzura completa	51200 uzura completa
Rezistenta la picatura de apa, STAS 8259/3-82 note	5 nu a migrat 4h	5 15" usoara migrare 4h	5 2h Usoara migrare 4h	5 4h	5 4h	5 4h	5 5h	5 6h
Rezistenta la frecare note								
Uscata 50 cicluri	3-4/4-5	4/5	4-5/4-5	4-5/5	2-3/4	3/4	4/3	3-4/3
Umeda 50 cicluri	3/4-5	3/4-5	4/4-5	4/4-5	2-3/2	4/3-4	3/2-3	4/3
Transpiratie 50 cicluri	4-5/4-5	4/4-5	3-4/4-5	4-5/4-5	2-3/2	3-4/4	2-3/2-3	2-3/3

Tabel 4- Distributia nanoparticulelor de CuO pe suprafata pieilor (imagini SEM)

Probe martor			
C1	C1L	C2	C2L
			
Probe de piei finisata cu nanoparticule de CuO			
P1	P1L	P2	P2L
			

REVENDICARI

1. Piei ovine sau bovine finite, antibacteriene, **caracterizate prin aceea ca**, activitatea antibacteriana de reducere 100% a bacteriilor gram-pozitive si gram-negative se realizeaza prin depunerea la suprafata pieilor a nanoparticulelor de CuO cu marimea media a particulei de 50 nm.
2. Procedeu de finisare de suprafata a pieilor antibacteriene prezentate la Revendicarea 1 **caracterizat prin aceea ca**, in vederea conferirii proprietatilor antibacteriene, pieile ovine sau bovine se finiseaza prin spreiere cu straturi de baza formate din 24% (% de masa) polimer acrilic compact, 12% (% de masa) pasta de pigment si 0,05-10% (% de masa) nanoparticule de CuO cu marimea medie a particulei de 50 nm, dispersate in PEG 600 sau 6000 prin amestecare mecanica urmata de ultrasonare timp de 15 minute, cu uscare intermediara intre straturi, calcare dupa ultimul strat la 50⁰C si 100 atmosfere, fixare cu doua straturi finale de emulsie poliuretanică sau de emulsie de lac nitrocelulozic in care au fost dispersate 0,01-5% nanoparticule de CuO, uscare libera intre straturi si calcare finala la 50⁰C si 100 atmosfere.