



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00674

(22) Data de depozit: 25/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPi nr. 4/2024

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;
- UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV, BV, RO;
- ATS NOVUS S.R.L., BD.BASARABIA, NR.256C, CAM.106, ET.1, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- VITELARU CĂTĂLIN, STR.CIREȘULUI, NR.40, SAT FUNDENI, DOBROEȘTI, IF, RO;
- PANA IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A, ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;
- PARAU ANCA CONSTANTINA, STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A, AP. 9, TULCEA, TL, RO;

- VLADESCU ALINA, STR. MOHORULUI, NR. 6, BL.17, SC.5, AP.67, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;
- CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA, STR.ÎNVIINGĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2, BRAGADIRU, IF, RO;
- DINU MIHAELA, STR.MĂRĂȘEȘTI, NR.19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;
- BADEA MIHAELA, STR. HĂRMANULUI NR. 162, AP. 2, BRAȘOV, BV, RO;
- ADOCHITE CRISTINA-ȘTEFANIA, STR.LIBERTĂȚII, NR.6, DOROHOI, BT, RO;
- IDOMIR MIHAELA ELENA, STR.COLINEI, NR.6, SC.A, AP.7, BRAȘOV, BV, RO;
- FLOROIAN LAURA, STR. PIAȚA GEORGE ENESCU NR. 6, AP. 4, BRAȘOV, BV, RO;
- TONOFREI LAVINIA ELENA, STR.SOLDAT STELIAN MIHALE, NR.1, BL.1, SC.2, AP.105, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii, revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin. (2) din HG nr. 547/2008

(54) SUBSTRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂȚI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBTINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ȘI TRANSPARENT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material sub formă de straturi subțiri transparente cu proprietăți antibacteriene depus pe suport polimeric utilizate pentru protecția dispozitivelor portabile cum sunt ceasurile și brățările sau a dispozitivelor electronice mobile și la un procedeu de obținere a acestora. Materialul conform invenției este format dintr-o matrice oxidică de TiO_2 și Ag fin dispersat în structura oxidului, având raportul între grosimile echivalente ale Ag și TiO_2 de 1/10, are o transparentă > 80% în domeniul vizibil la grosimi de ordinul a 30 nm, cu proprietăți antibacteriene cu eficiență de peste 95% împotriva *Escherichia coli*, fiind stabil și aderent pe suport polimeric flexibil. Procedeu de obținere conform invenției are loc prin pulverizare în plasmă de radiofrec-

vență a unei ținte de TiO_2 , respectiv pulverizare pulsată de mare putere a unei ținte de Ag, pe suporturi polimerice la temperatura camerei, procesul de depunere având loc simultan pentru ambele materiale în atmosferă formată dintr-un amestec de Ar și O_2 , în care debitul de O_2 reprezintă 2,5% din debitul total, la o presiune de lucru de 5 mTorr, cu rate de depunere ale Ag și TiO_2 aflate într-un raport de 1/10 și cu durate ale procesului care asigură obținerea unor grosimi totale cuprinse în intervalul 30...35 nm.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 2

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).



7

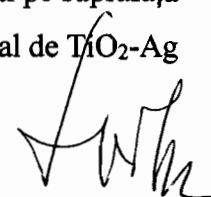
STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂȚI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBTINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ȘI TRANSPARENT

DESCRIERE

Invenția se referă la obținerea unui material sub forma de strat transparent cu proprietăți antibacteriene, pe bază de oxid de titan, având în componența sa atomi de Ag înglobați în matricea de oxid, cu un raport între grosimea echivalentă a stratului de Ag și cea totală a stratului de ordinul 1/10, folosind tehnici de pulverizare în vid, pe un suport polimeric flexibil și transparent.

Obținerea unor straturi antibacteriene reprezintă o preocupare majorară la nivel mondial datorită amenințării continue la adresa vieții umane a microorganismelor patogene (bacterii, virusuri și fungi). Microorganismele pot supraviețui pe perioade îndelungate pe diferite suprafețe crescând astfel riscul contaminării biologice. Prin urmare, funcționalizarea suprafețelor joacă un rol important în vederea eliminării complete, respectiv a controlării procesului de dezvoltare a acestor microorganisme. Tendințele actuale au condus la creșterea necesității de monitorizare de la distanță a simptomelor pacienților (frecvență respiratorie, ritmul cardiac, temperatura corporală s.a.m.d.), ceea ce conduce la creșterea pe piață a numărului de dispozitive purtabile precum ceasurile și brățările inteligente bazate pe IoT (Internet of Things – Internetul lucrurilor) [2,3]. Protecția dispozitivelor electronice mobile (ceasuri inteligente, tablete, laptopuri sau telefoane) împotriva contaminării și a răspândirii infecțiilor bacteriene este prioritară în contextul creșterii rezistenței microbiene la tratamentele convenționale cu antibiotice și medicamente cu spectru larg de acțiune [4–6].

Argintul este unul dintre cele mai utilizate materiale cu proprietăți antibacteriene, fiind cunoscut pentru capacitatea sa bactericida atunci când este prezent în doze scăzute, având totodată proprietăți benefice în prevenirea infecțiilor [7,8]. Ca atare, proprietățile atomilor de Ag care sunt disponibili pe o suprafață influențează semnificativ eficiența anti microbiană având un impact major asupra fenomenelor fizice (agregare, afinitate pentru membrana bacteriana etc.) și chimice (dizolvare, pasivare) [9]. Oxizii metalici (TiO_2 , Ag_2O , MgO , CaO , ZnO , SiO_2 , CuO) sunt o alternativă viabilă în prevenirea infecțiilor nosocomiale având proprietăți antibacteriene și un grad de transparență ridicat. Unul dintre cele mai convenabile materiale este considerat a fi oxidul de titan care prezintă stabilitate chimică și termică, toxicitate scăzută, proprietăți de auto-curățare și un cost de preț scăzut în ceea ce privește atât obținerea, cât și sinteza sa ulterioară [10]. Rezultatele studiilor recente atestă posibilitatea utilizării straturilor subțiri de tip $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ cu proprietăți optice variabile în funcție de condițiile de depunere [11] pentru inhibarea aderenței bacteriene și formării biofilmului pe suprafața acoperită [4,12]. Printre factorii care influențează proprietățile unui strat multifuncțional de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$



se numără metoda și parametrii de obținere asociați, grosimea stratului de oxid de titan, cantitatea de Ag din matricea de TiO₂, fiind avute în vedere gradul de transparenta, aderența la substratul utilizat sau eficiența antibacteriană [13–16].

Problema pe care o rezolvă această invenție este obținerea unor straturi subțiri care să fie în același timp transparente și să conțină o cantitate suficientă de Ag înglobată sub formă de nanoclusteri sau sub formă fin dispersată, astfel încât să aibă proprietăți antibacteriene. Straturile sunt obținute pe suport din polimer flexibil, de exemplu poliuretan, suport ce poate avea o față autocolantă și poate fi ulterior lipit pe suprafața unor ecrane de tip ecran-tactil.

Materialul, conform invenției, este obținut prin pulverizare magnetron, într-un regim de co-depunere, din cel puțin două ținte montate pe catodi de tip magnetron. Pulverizarea țintei confecționată din TiO₂ este realizată în regim de pulverizare de radio frecvență, în timp ce ținta metalică de argint este pulverizată în regim de pulverizare magnetron de mare putere.

Materialul, conform invenției, are o grosime ce poate fi cuprinsă între 20 și 50 nm.

Materialul are un factor de transmisie în domeniul vizibil mai mare de 80 %, eficiență antibacteriană de peste 95% față de bacteria *Escherichia coli* cu o concentrație de 10⁴ CFU/ml (Colony Forming Units), stabilitate mecanică atât pe suport flexibil cât și pe suport rigid după fixarea suportului flexibil.

Compoziția stratului este caracterizată prin aceea că majoritatea materialului constituent este oxidul de titan, în timp ce conținutul de argint corespunde unor rate de depunere echivalente de 1/10 din rate de depunere a oxidului.

Materialul este obținut prin combinarea a cel puțin două surse de pulverizare, operate simultan, una cu țintă de TiO₂ operată în regim de radio frecvență și, respectiv, una cu țintă de Ag operată în regim pulsant de mare putere, orientate într-o geometrie confocală care permite obținerea unui amestec uniform al materialelor pulverizate din cele două surse.

Etapete tehnologice pentru obținerea materialului sunt următoarele:

- pregătire substraturi din polimer (poliuretan);
- montare substraturi din polimeri pe port-substrat în incinta de vid și vidare incintă;
- curățare substraturi în plasma de argon, în regim de pulverizare de radiofrecvență;
- stabilire debite de Ar și O₂ astfel încât debitul de O₂ să reprezinte 2,5% din debitul total, iar presiunea totală în incinta de depunere să fie de 5 mTorr;
- obturare mecanică a catodilor cu țintă de TiO₂ și Ag cu obturator, cuplare sursă de pulverizare în regim de radiofrecvență pentru TiO₂, respectiv sursă de pulverizare în regim pulsant de mare putere pentru Ag și stabilizarea parametrilor de lucru;
- cuplare rotație port substrat, deschidere obturatoare și depunere strat subțire;
- închidere obturator, decuplare surse de pulverizare și oprire debite gaze de proces;

- răcire, repunere la presiune atmosferică și scoatere substraturi;
- analiza proprietăților straturilor depuse.

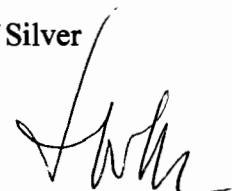
Un exemplu de realizare a unui material transparent cu proprietăți antibacteriene este cel constituit dintr-un strat de TiO_2 cu o grosime de 30 nm depus simultan împreună cu un strat de Ag cu o grosime de 3 nm, într-o atmosferă ce conține un amestec de Ar și O_2 într-un raport în care debitul de oxigen este de 2,5% din debitul total, rezultând un strat cu o grosime totală cuprinsă între 30 și 35 nm, cu o transparență în domeniul vizibil de peste 80% pe întreg spectrul vizibil, eficiență antibacteriană de peste 95% la testarea bacteriei *Escherichia coli* în concentrație de 10^4 CFU/mL



STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂȚI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBȚINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ȘI TRANSPARENT

Fișă bibliografică:

1. International Organization for Standardization ISO ISO 22196—Measurement of Antibacterial Activity on Plastics and Other Non-Porous Surfaces. Publisher in Switzerland. [(accessed on October 2022)]. Available online: <https://www.iso.org/standard/54431.html>
2. Channa, A.; Popescu, N.; Skibinska, J.; Burget, R. The Rise of Wearable Devices during the COVID-19 Pandemic: A Systematic Review. *Sensors* 2021, 21.
3. de Fazio, R.; Giannoccaro, N.I.; Carrasco, M.; Velazquez, R.; Visconti, P. Wearable Devices and IoT Applications for Symptom Detection, Infection Tracking, and Diffusion Containment of the COVID-19 Pandemic: A Survey. *Front. Inf. Technol. Electron. Eng.* 2021, 22.
4. Vladkova, T.; Angelov, O.; Stoyanova, D.; Gospodinova, D.; Gomes, L.; Soares, A.; Mergulhao, F.; Ivanova, I. Magnetron Co-Sputtered TiO₂/SiO₂/Ag Nanocomposite Thin Coatings Inhibiting Bacterial Adhesion and Biofilm Formation. *Surf. Coatings Technol.* 2020, 384, doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125322.
5. Pelgrift, R.Y.; Friedman, A.J. Nanotechnology as a Therapeutic Tool to Combat Microbial Resistance. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013, 65.
6. Gunawan, C.; Marquis, C.P.; Amal, R.; Sotiriou, G.A.; Rice, S.A.; Harry, E.J. Widespread and Indiscriminate Nanosilver Use: Genuine Potential for Microbial Resistance. *ACS Nano* 2017, 11.
7. Yuan, X.; Setyawati, M.I.; Leong, D.T.; Xie, J. Ultrasmall Ag⁺-Rich Nanoclusters as Highly Efficient Nanoreservoirs for Bacterial Killing. *Nano Res.* 2014, 7, 301–307, doi:10.1007/s12274-013-0395-6.
8. Yusuf, M. Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications BT - Handbook of Ecomaterials. In; Martínez, L.M.T., Kharissova, O.V., Kharisov, B.I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 2343–2356 ISBN 978-3-319-68255-6.
9. Le Ouay, B.; Stellacci, F. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: A Surface Science Insight. *Nano Today* 2015, 10, 339–354, doi:10.1016/j.nantod.2015.04.002.
10. Gold, K.; Slay, B.; Knackstedt, M.; Gaharwar, A.K. Antimicrobial Activity of Metal and Metal-Oxide Based Nanoparticles. *Adv. Ther.* 2018, 1, doi:10.1002/adtp.201700033.
11. Tafur, G.; Benndorf, C.; Acosta, D.; Asencios, J.; Talledo, A. Optical Properties of Silver



- Nanoparticles Embedded in Dielectric Films Produced by Dc and Rf Magnetron Sputtering. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1173*, doi:10.1088/1742-6596/1173/1/012004.
12. Adochițe, C.; Vițelaru, C.; Parau, A.C.; Kiss, A.E.; Pană, I.; Vlădescu, A.; Costinaș, S.; Moga, M.; Muntean, R.; Badea, M.; et al. Synthesis and Investigation of Antibacterial Activity of Thin Films Based on TiO₂-Ag and SiO₂-Ag with Potential Applications in Medical Environment. *Nanomaterials* **2022**, *12*, doi:10.3390/nano12060902.
13. Ferreri, I.; Calderon V., S.; Escobar Galindo, R.; Palacio, C.; Henriques, M.; Piedade, A.P.; Carvalho, S. Silver Activation on Thin Films of Ag-ZrCN Coatings for Antimicrobial Activity. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *55*, 547–555, doi:10.1016/j.msec.2015.05.071.
14. Zhang, X.; Lv, Y.; Cai, G.; Fu, S.; Yang, L.; Ma, Y.; Dong, Z. Reactive Incorporation of Ag into Porous TiO₂ Coating and Its Influence on Its Microstructure, in Vitro Antibacterial Efficacy and Cytocompatibility. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2021**, *31*, doi:10.1016/j.pnsc.2021.02.002.
15. Albert, E.; Albouy, P.A.; Ayrat, A.; Basa, P.; Csík, G.; Nagy, N.; Roualdès, S.; Rouessac, V.; Sáfrán, G.; Suhajda, Á.; et al. Antibacterial Properties of Ag–TiO₂ Composite Sol–Gel Coatings. *RSC Adv.* **2015**, *5*, doi:10.1039/c5ra05990a.
16. Liu, C.; Geng, L.; Yu, Y.F.; Zhang, Y.; Zhao, B.; Zhao, Q. Mechanisms of the Enhanced Antibacterial Effect of Ag-TiO₂ Coatings. *Biofouling* **2018**, *34*, doi:10.1080/08927014.2017.1423287.



STRATURI SUBȚIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂȚI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBȚINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ȘI TRANSPARENT

REVENDICĂRI

1. Material format dintr-o matrice oxidică de TiO_2 și Ag fin dispersat în structura oxidului, obținut pe suport polimeric transparent, caracterizat prin aceea că este transparent în domeniul vizibil la grosimi de ordinul a 30 nm, cu proprietăți antibacteriene cu eficiență de peste 95% împotriva *Escherichia coli*, fiind stabil mecanic pe suport flexibil atât înainte, cât și după lipirea foliei pe un substrat dur, își păstrează proprietățile de ecran tactil a dispozitivelor de acest tip dacă este lipit împreună cu substratul polimeric pe un astfel de ecran.
2. Procedeu de obținere a materialului transparent, conform invenției, caracterizat prin aceea că procesul de depunere are loc simultan pentru ambele materiale într-un amestec de Ar și O_2 care asigură înglobarea în strat a unei cantități suficiente de oxigen pentru ca stratul să fie transparent în domeniul vizibil și a unei cantități suficiente de Ag pentru a avea proprietăți antibacteriene pentru *Escherichia coli* în concentrație de 10^4 CFU/mL.



REVENDICARI

1. Material sub formă de straturi subțiri transparente cu proprietăți antibacteriene depus pe suport polimeric, **caracterizat prin aceea că** este format dintr-o matrice oxidică de TiO_2 și Ag fin dispersat în structura oxidului, având un raport între grosimile echivalente de Ag și TiO_2 de 1/10, are o transparență de peste 80% în domeniul vizibil la grosimi de ordinul a 30 nm, cu proprietăți antibacteriene cu eficiență de peste 95% împotriva *Escherichia coli*, este stabil mecanic și aderent pe suport polimeric flexibil.
2. Procedeu de obținere a materialului transparent, conform revendicării 1, prin pulverizare în plasmă de radio frecvență a unei ținte de TiO_2 , respectiv pulverizare pulsată de mare putere a unei ținte de Ag, pe suporturi polimerice la temperatura camerei, **caracterizat prin aceea că** procesul de depunere are loc simultan pentru ambele materiale într-un amestec de Ar și O_2 în care debitul de O_2 reprezintă 2,5% din debitul total, la o presiune de lucru de 5 mTorr, cu rate de depunere ale Ag și TiO_2 aflate într-un raport de 1/10 și durate ale procesului care asigură obținerea unor grosimi totale cuprinse în intervalul 30...35 nm.