ROMÂNIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

(11) **RO 138081 A2**

(51) **Int.Cl.**
A61K 9/70 (2006.01),
A61K 33/38 (2006.01),
A61P 31/04 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(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 NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000**, *STR.ATOMIŞTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;*
• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN BRAŞOV**, *BD.EROILOR NR.29, BRAŞOV, BV, RO;*
• **ATS NOVUS S.R.L.**, *BD.BASARABIA, NR.256C, CAM.106, ET.1, SECTOR 3, BUCUREŞTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **VITELARU CĂTĂLIN**, *STR.CIREŞULUI, NR.40, SAT FUNDENI, DOBROEŞTI, IF, RO;*
• **PANA IULIAN**, *STR.MĂCEŞULUI, NR.18A, ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;*
• **PARAU ANCA CONSTANTINA**, *STR. ISACCEI NR. 15A, BL. I5A-I5B, SC. A, AP. 9, TULCEA, TL, RO;*
• **VLADESCU ALINA**, *STR. MOHORULUI, NR. 6, BL.17, SC.5, AP.67, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **KISS ADRIAN EMIL**, *STR.FIZICIENILOR NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;*
• **CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA**, *STR.ÎNVINGĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2, BRAGADIRU, IF, RO;*
• **DINU MIHAELA**, *STR.MĂRĂŞEŞTI, NR.19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;*
• **BADEA MIHAELA**, *STR. HĂRMANULUI NR. 162, AP. 2, BRAŞOV, BV, RO;*
• **ADOCHITE CRISTINA-ŞTEFANIA**, *STR.LIBERTĂŢII, NR.6, DOROHOI, BT, RO;*
• **IDOMIR MIHAELA ELENA**, *STR.COLINEI, NR.6, SC.A, AP.7, BRAŞOV, BV, RO;*
• **FLOROIAN LAURA**, *STR. PIAŢA GEORGE ENESCU NR. 6, AP. 4, BRAŞOV, BV, RO;*
• **TONOFREI LAVINIA ELENA**, *STR.SOLDAT STELIAN MIHALE, NR.1, BL.1, SC.2, AP.105, SECTOR 3, BUCUREŞTI, B, RO*

Această publicaţie include şi modificările descrierii, revendicărilor şi desenelor depuse conform art. 35 alin. (20) din HG nr. 547/2008

(54) # SUBSTRATURI SUBŢIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂŢI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBŢINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ŞI TRANSPARENT

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un material sub formă de straturi subţiri transparente cu proprietăţi antibacteriene depus pe suport polimeric utilizate pentru protecţia dispozitivelor purtabile cum sunt ceasurile şi brăţările sau a dispozitivelor electronice mobile şi la un procedeu de obţinere a acestora. Materialul conform invenţiei este format dintr-o matrice oxidică de TiO_2 şi Ag fin dispersat în structura oxidului, având raportul între grosimile echivalente ale Ag şi TiO_2 de 1/10, are o transparenţă > 80% în domeniul vizibil la grosimi de ordinul a 30 nm, cu proprietăţi antibacteriene cu eficienţă de peste 95% împotriva *Escherichia coli*, fiind stabil şi aderent pe suport polimeric flexibil. Procedeul de obţinere conform invenţiei are loc prin pulverizare în plasmă de radiofrecvenţă a unei ţinte de TiO_2, respectiv pulverizare pulsată de mare putere a unei ţinte 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 şi 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 şi TiO_2 aflate într-un raport de 1/10 şi cu durate ale procesului care asigură obţinerea unor grosimi totale cuprinse în intervalul 30...35 nm.

Revendicări iniţiale: 2
Revendicări amendate: 2

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

RO 138081 A2

Cerere de brevet de invenţie
Nr. a 2022 00674
Data depozit 25-10-2022

STRATURI SUBŢIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂŢI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBŢINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ŞI TRANSPARENT

DESCRIERE

Invenţia se referă la obţinerea unui material sub forma de strat transparent cu proprietăţi antibacteriene, pe bază de oxid de titan, având in componenţa sa atomi de Ag înglobaţi în matricea de oxid, cu un raport intre grosimea echivalenta a stratului de Ag si cea totală a stratului de ordinul 1/10, folosind tehnici de pulverizare în vid, pe un suport polimeric flexibil şi transparent.

Obţinerea unor straturi antibacteriene reprezintă o preocupare majorară la nivel mondial datorită ameninţării continue la adresa vieţii umane a microorganismelor patogene (bacterii, virusuri si fungi). Microorganismele pot supravieţui pe perioade îndelungate pe diferite suprafeţe crescând astfel riscul contaminării biologice. Prin urmare, funcţionalizarea suprafeţelor joaca un rol important în vederea eliminării complete, respectiv a controlării procesului de dezvoltare a acestor microorganisme. Tendinţele actuale au condus la creşterea necesităţii de monitorizare de la distanţă a simptomelor pacienţilor (frecvenţă respiratorie, ritmul cardiac, temperatura corporală s.a.m.d.), ceea ce conduce la creşterea pe piaţă a numărului de dispozitive purtabile precum ceasurile si brăţările inteligente bazate pe IoT (Internet of Things – Internetul lucrurilor) [2,3]. Protecţia dispozitivelor electronice mobile (ceasuri inteligente, tablete, laptopuri sau telefoane) împotriva contaminării şi a răspândirii infecţiilor bacteriene este prioritară în contextul creşterii rezistenţei microbiene la tratamentele convenţionale cu antibiotice si medicamente cu spectru larg de acţiune [4–6].

Argintul este unul dintre cele mai utilizate materiale cu proprietăţi antibacteriene, fiind cunoscut pentru capacitatea sa bactericida atunci când este prezent în doze scăzute, având totodată proprietăţi benefice în prevenirea infecţiilor [7,8]. Ca atare, proprietăţile atomilor de Ag care sunt disponibili pe o suprafaţă influenţează semnificativ eficienţa anti microbiană având un impact major asupra fenomenelor fizice (agregare, afinitate pentru membrana bacteriana etc.) si chimice (dizolvare, pasivare) [9]. Oxizii metalici (TiO_2, Ag_2O, MgO, CaO, ZnO, SiO_2, CuO) sunt o alternativa viabila in prevenirea infecţiilor nosocomiale având proprietăţi antibacteriene şi un grad de transparenţă ridicat. Unul dintre cele mai convenabile materiale este considerat a fi oxidul de titan care prezintă stabilitate chimică si termică, toxicitate scăzută, proprietăţi de auto-curăţare si un cost de preţ scăzut in ceea ce priveşte atât obţinerea, cât şi sinteza sa ulterioara [10]. Rezultatele studiilor recente atestă posibilitatea utilizării straturilor subţiri de tip TiO_2-Ag cu proprietăţi optice variabile in funcţie de condiţiile de depunere [11] pentru inhibarea aderentei bacteriene si formării biofilmului pe suprafaţa acoperită [4,12]. Printre factorii care influenţează proprietăţile unui strat multifuncţional de TiO_2-Ag

se numără metoda si parametrii de obţinere asociaţi, grosimea stratului de oxid de titan, cantitatea de Ag din matricea de TiO_2, fiind avute în vedere gradul de transparenta, aderenţa la substratul utilizat sau eficienţa antibacteriană [13–16].

Problema pe care o rezolvă această invenţie este obţinerea unor straturi subţiri care să fie în acelaşi timp transparente şi să conţină o cantitate suficientă de Ag înglobată sub formă de nanoclusteri sau sub formă fin dispersată, astfel încât să aibă proprietăţi antibacteriene. Straturile sunt obţinute pe suport din polimer flexibil, de exemplu poliuretan, suport ce poate avea o faţă autocolantă şi poate fi ulterior lipit pe suprafaţa unor ecrane de tip ecran-tactil.

Materialul, conform invenţiei, este obţinut prin pulverizare magnetron, într -un regim de co-depunere, din cel puţin două ţinte montate pe catozi de tip magnetron. Pulverizarea ţintei confecţionată din TiO_2 este realizată in regim de pulverizare de radio frecvenţă, în timp ce ţinta metalică de argint este pulverizată în regim de pulverizare magnetron de mare putere.

Materialul, conform invenţiei, are o grosime ce poate fi cuprinsă între 20 si 50 nm.

Materialul are un factor de transmisie în domeniul vizibil mai mare de 80 %, eficienţă antibacteriană de peste 95% faţă de bacteria *Escherichia coli* cu o concentraţie de 10^4 CFU/ml (Colony Forming Units), stabilitate mecanică atât pe suport flexibil cât şi pe suport rigid după fixarea suportului flexibil.

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

Materialul este obţinut prin combinarea a cel puţin două surse de pulverizare, operate simultan, una cu ţintă de TiO_2 operată în regim de radio frecvenţă si, respectiv, una cu ţintă de Ag operată în regim pulsat de mare putere, orientate într-o geometrie confocală care permite obţinerea unui amestec uniform al materialelor pulverizate din cele două surse.

Etapele tehnologice pentru obţinerea materialului sunt următoarele:

- pregătire substraturi din polimer (poliuretan);
- montare substraturi din polimeri pe port-substrat în incinta de vid şi vidare incintă;
- curăţare substraturi în plasma de argon, în regim de pulverizare de radiofrecvenţă;
- stabilire debite de Ar si O_2 astfel încât debitul de O_2 să reprezinte 2,5% din debitul total, iar presiunea totală in incinta de depunere sa fie de 5 mTorr;
- obturare mecanică a catozilor cu ţintă de TiO_2 şi Ag cu obturator, cuplare sursă de pulverizare în regim de radiofrecvenţă pentru TiO_2, respectiv sursă de pulverizare în regim pulsat de mare putere pentru Ag şi stabilizarea parametrilor de lucru;
- cuplare rotaţie port substrat, deschidere obturatoare şi depunere strat subţire;
- închidere obturator, decuplare surse de pulverizare şi oprire debite gaze de proces;

- răcire, repunere la presiune atmosferica şi scoatere substraturi;
- analiza proprietăţilor straturilor depuse.

Un exemplu de realizare a unui material transparent cu proprietăţi 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 conţine un amestec de Ar si 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 si 35 nm, cu o transparenţă in domeniul vizibil de peste 80% pe întreg spectrul vizibil, eficienţă antibacteriana de peste 95% la testarea bacteriei *Escherichia coli* în concentraţie de 10^4 CFU/mL

STRATURI SUBŢIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂŢI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBŢINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ŞI TRANSPARENT

Fişă 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 Octomber 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. Adochiţe, C.; Viţelaru, C.; Parau, A.C.; Kiss, A.E.; Pană, I.; Vlădescu, A.; Costinaş, 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.; Ayral, A.; Basa, P.; Csík, G.; Nagy, N.; Roualdès, S.; Rouessac, V.; Sáfrán, G.; Suhajda, Á.; et al. Antibacterial Properties of Ag–TiO 2 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 SUBŢIRI TRANSPARENTE CU PROPRIETĂŢI ANTIBACTERIENE, PE BAZĂ DE ARGINT, OBŢINUTE PRIN METODE DE EVAPORARE ÎN STARE FIZICĂ DE VAPORI PE SUPORT POLIMERIC FLEXIBIL ŞI TRANSPARENT

REVENDICĂRI

1. Material format dintr-o matrice oxidică de TiO_2 şi Ag fin dispersat în structura oxidului, obţinut pe suport polimeric transparent, caracterizat prin aceea că este transparent în domeniul vizibil la grosimi de ordinul a 30 nm, cu proprietăţi antibacteriene cu eficienţă de peste 95% împotriva *Escherichia coli*, fiind stabil mecanic pe suport flexibil atât înainte, cât şi după lipirea foliei pe un substrat dur, îşi păstrează proprietăţile de ecran tactil a dispozitivelor de acest tip dacă este lipit împreună cu substratul polimeric pe un astfel de ecran.
2. Procedeu de obţinere a materialului transparent, conform invenţiei, caracterizat prin aceea că procesul de depunere are loc simultan pentru ambele materiale într-un amestec de Ar şi O_2 care asigură înglobarea în strat a unei cantităţi suficiente de oxigen pentru ca stratul să fie transparent în domeniul vizibil şi a unei cantităţi suficiente de Ag pentru a avea proprietăţi antibacteriene pentru *Escherichia coli* în concentraţie 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.