



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00111**

(22) Data de depozit: **19/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPL. INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI,
NR.4, BL.F13, SC.5, AP.39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIT ANTIFUNGIC, ANTIUZURĂ, ANTIALUNECARE
ȘI STABIL FOTOCHIMIC, UTILIZAT ÎN MUZEE ȘI SPAȚIILE
DE DEPOZITARE/CONSERVARE A PIESELOR
DE PATRIMONIU CULTURAL, ȘI PROCEDEU DE REALIZARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit antifungic, antiuzură, antialunecare și stabil fotochimic, utilizat în muzee și spații de depozitare/conservare a pieselor de patrimoniu cultural, și la un procedeu de obținere a acestuia. Compozitul conform invenției este pe bază de poliuretan cu masa atomică de 5000 UAM și 3...7% față de masa de poliuretan, carborund, precum și 9,4...9,5% hidroxiapatită având dimensiuni de 30...100 nm. Procedul conform invenției constă în dizolvarea rășinii

în solvent toluen: 2-metil-1-ol, urmată de omogenizarea materialului polimeric, carborund și hidroxiapatită, prin agitare continuă la o viteză de rotație de 250...300 rpm timp de 30...40 min, cu adăugare prin picurare de diizocianat în regim de 0,4...0,6 g/min, și continuarea agitării timp de 70...90 min.

Revendicări: 2
Figuri: 3



**COMPOZIT ANTIFUNGIC, ANTIUZURĂ, ANTIALUNECARE ȘI STABIL
FOTOCHIMIC UTILIZAT ÎN MUZEE ȘI SPAȚIILE DE DEPOZITARE/CONSERVARE
A PIESELOR DE PATRIMONIUL CULTURAL ȘI PROCEDEU DE REALIZARE**

Prezenta invenția se referă la o compoziție cu proprietăți antifungice, antiuzură, antialunecare și stabil fotochimic pe bază de poliuretan și un compus cu acțiune antifungică de tip hidroxiapatită, compoziție utilizată în special la fabricarea de covorașe montate la intrarea în muzee sau în camerele în care sunt păstrate colecțiile de artă pentru evitarea contaminării fungice a acestora, precum și la alte utilizări tehnice.

Principalii agenți de degradare ai materialelor sunt: temperatura, umiditatea, radiațiile luminoase, în special cele ultraviolete și poluarea. Toate acestea intervin asupra structurii chimice a hârtiei, pielii, pergamentului, textilelor, lemnului, precum și asupra culorilor, cernelurilor și pigmentilor. Cu excepția cernelurilor și a pigmentilor, toate celelalte materiale menționate sunt alcătuite din polimeri, care în urma intervenției factorilor de degradare, suferă modificări la nivelul scheletului macromolecular și al grupărilor laterale. Dacă în cazul degradării grupărilor laterale uneori se poate interveni cu un tratament adecvat, în cazul ruperii legăturilor moleculare, aceste degradări devin ireversibile.

În afara degradării chimice, materialele organice suportă și procese de deteriorare biologică, ce implică un complex de procese de alterare indusă de activitatea de creștere a fungiilor și metabolică a organismelor. Aceste procese pot fi recunoscute pe monumente, pe pereți, pe piatră, lemn, hârtie, fibre vegetale/ animale și lucrări de pergament. După cum este definit de Hueck (1968), biodeteriorarea este "orice schimbare nedorită a proprietăților unui material cauzată de activitățile vitale ale organismelor". Atât macroorganismele cum ar fi animalele, plantele și mușchii cât și microorganismele, cum ar fi bacteriile autotrofe sau heterotrofe, microfungi, cianobacterii, alge și licheni reprezintă factorii declanșatori ai biodeteriorării patrimoniului cultural. Prin urmare, pentru a aplica o conservare eficientă, este indispensabilă evaluarea și cuantificarea prezenței sistemelor biologice care provoacă daune materialelor de patrimoniu.

Există circa 100 specii de fungi care se dezvoltă în interiorul cărților și distrug fără discriminare hârtia, pergamentul și pielea. În cazul obiectelor arheologice, confecționate din materiale de natură organică, degradarea biologică se desfășoară în două etape: degradarea biologică a materialelor în sol, ca urmare a acțiunii factorilor biologici, prezenți în micro-mediul respectiv și degradarea biologică a materialelor, imediat după decopertare sau în fazele ulterioare.

Sub influența luminii, materialele de natură organică, precum și coloranții, suferă degradări ale structurii lor chimice și își modifică culoarea. Lumina determină o decolare a coloranților. În cazul culorilor de natură minerală, acestea se închid la culoare. Sub influența radiației luminoase, textilele suferă modificări cromatice și suportă o slăbire a rezistenței mecanice, hârtia se brunează și devine casantă, pielea se scorojește. Aceste modificări structurale sunt produse la nivelul cel mai intim al materialului, motiv pentru care aceste degradări sunt ireversibile.

Pentru a evita toate aceste efecte nedorite unele dintre acestea cu evoluție ireversibilă, s-au luat unele măsuri în locuri închise în care se păstrează diverse piese muzeistice sau colecții de artă: închiderea ferestrelor cu sită, curățenia permanentă a încăperilor cu aspiratorul, păstrarea obiectelor la distanță unele față de altele, controlul minuțios al intrărilor în colecție și introducerea lor numai după perioada de carantină, după caz, cu efectuarea dezinsecției, absența de materii organice de tipul alimentelor, împiedicarea formării în zona ferestrelor a cuiburilor de porumbei, evitarea folosirii covoarelor, a draperiilor din lână, prevenirea creșterii umidității relative și a variațiilor bruște de temperatură, asigurarea ventilației corespunzătoare.

Având în vedere multitudinea de operațiuni, costurile ridicate, se impune o nouă metodă de reducere și chiar de evitare a acestor procese degradative prin utilizarea unor covorașe anti-fungice și antilunecare utilizate la intrările în muzee și spații de expunere și/sau depozitare pentru piese de patrimoniu cultural.

Se cunoaște brevetul de invenție 130245A2 care se referă la un material nanocompozit cu structura poliuretanică cu proprietăți antiuzură și antialunecare, folosit pentru mărirea aderenței suprafețelor cu trafic pietonal intens, din industria construcțiilor civile și industriale, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul nanocompozit, conform invenției, este constituit dintr-un: polieterpoliol PETOL 363 BR, modificat la nivel nanometric cu un aluminosilicat din clasa bentonitei în proporție de 6% parti gravimetrice, 20 părți reticulant, respectiv, 100 părți gravimetrice componenta poliolică, un diizocianat cu grupări izocianat echivalente din punct de vedere al reactivității chimice, o rasina de lipiciozitate care sa-i confere aderența pentru toate tipurile de materiale utilizate construcțiile civile și industriale, fără a fi nevoie de primeri și materiale extradure SiO_2 , și Al_2O_3 . Un poliuretan este o macromolecula construită în situ printr-o poliadiție succesivă la o grupare nesaturată de izocianat și formarea unui ester al acidului carbamic substituit (uretan). Utilizarea unui diizocianat dă posibilitatea creșterii în continuare a lanțului organic și ajungerea la nivel de macromoleculă. Dezavantajul acestei invenții constă în faptul că nu asigură nicio protecție antimicrobiană/ antifungică.

Brevetul US 2019/0029259 A1, Method for producing an antimicrobial composite material and antimicrobial composite material, prezintă metoda de obținere a unui material compozit eficient din punct de vedere antimicrobian, în care cel puțin un compus anorganic care conține molibden și / sau tungsten dopat cu biocide organice; metalele și compușii metalici sunt adesea folosiți în acest scop și pentru echipamentul antimicrobian din diferite materiale compozite. Ionii metalici precum Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} și Cu^{2+} , induc proprietăți antimicrobiene, argintul folosit adesea împreună cu cupru, având cele mai multe posibilități. Pentru justificarea activității, se pot enumera două variante: metalul elementar cu o arie de suprafață mare facilitează formarea ionilor metalici corespunzători pe suprafață. A doua posibilitate include prezența de săruri metalice solubile, care pot fi încorporate în zeoliți sau direct în materialul compozit. În plus, este posibil să se utilizeze ioni metalici cu efect antimicrobian din seriile electrochimice. Astfel, metale mai puțin nobile, cum ar fi argintul sau cuprul, pot fi cuplate galvanic cu un metal nobil cum ar fi de exemplu platina. Dezavantajul major constă în faptul ca biocidele organice sunt dizolvate din materialul compozit ca substanțe active și încorporate în metabolismul bacteriilor. În plus, în biocidele active, există o tendință ridicată de dezvoltare a rezistenței și a rezistenței încrucișate. Metalele nobile menționate sau ionii de metale nobile sunt costisitoare pe de o parte și sunt aproape complet inactivate de compușii cu conținut de sulf precum și de concentrațiile ridicate de electroliți pe de altă parte.

Brevetul US20190015279, Antifouling and antimicrobial coatings for thin film composite membranes, prezintă o membrană compozită sub formă de film subțire ce acoperă un suport poros și un strat de barieră din poliamidă în contact cu suportul poros. Un strat de polimeri stea rezistent la fum și antimicrobian este în contact cu stratul de barieră din poliamidă. Polimerii stea includ brațe hidrofile în concentrație de aproximativ 40% mol până la aproximativ 80% mol, și fragmentele hidrofile neutre cu aproximativ 60% mol% până la aproximativ 20% molar grupări funcționale antimicrobiene.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit polimeric care asigură protecția antifungică a spațiilor unde se pot dezvolta populații fungice din clasa *Penicillium*. Matricea polimerică are o structură poliuretanică și este reticulată tridimensional pentru o rezistență mecanică îmbunătățită realizată prin modificarea cu diferite elemente active ce le conferă proprietățile dorite. Materialul din care sunt obținute aceste compozite este unul termoplastic, cu structura poliuretanică, și se obține printr-o reacție de poliadiție dintre un polieterpoliol cu masa moleculară 5000 UAM în care inițial s-a dispersat la nivel molecular particule antiabrazive de dimensiuni micrometrice – 50-100 microni- din clasa carborundului și cu un diizocianat și pulbere de hidroxiapatită nanometrică având dimensiuni cuprinse între 30-100 nm. Dispersia hidroxiapatitei

și a carborundului în polieter s-a efectuat astfel încât să nu apară reziduu solid. Cantitatea maximă de carborund acceptată de polieterpolilol a fost de 3-7% părți gravimetrice.

Invenția constă din rășina tip colofoniu, solvent organic, material polimeric polieterpolil nanomodificat PETOL 36 3BR cu masa moleculară 5000 UAM, și carborund 3-7% raportată la masa de PETOL, hidroxiapatita 9,4-9,5 % raportată la cantitatea de PETOL 36 (diluare cu polioli pur), 4,4' diizocianatdifenilmetan 7-8% din cantitatea stoechiometrică.

Procedul de obținere a compoziției antifungice constă în dizolvarea rășinii într-un solventul de tip toluen:2-metil-1-ol 75%-25% urmat de omogenizarea materialului polimeric Petol, carborund și hidroxiapatită prin agitare continuă și energetică la o viteză de rotație de 250 -300 rpm timp de 30 - 40 minute adăugându-se prin picurare diizocianatul în regim de 0,4-0,6 g/min și se continuă agitare timp de 70-90 min, până se obține o vâscozitate a amestecului care permite prelucrarea sub forma de plăci sau role a compoziției, prin aplicare pe o rețea din material textile sau de plastic cu ochiuri 0,5-1 cm.

Materialul are în compunere compoziția care asigură protecția antifungică, protecție fotochimică, aderența și rezistența la abraziune ceea ce contribuie la o funcționare de lungă durată pentru a fi rentabilă din punct de vedere economic. Rolul de protecție antifungică este prezentat în figura 1. Testarea efectului antifungic s-a realizat utilizând metoda otrăvirii mediului de cultură, cu materialul de testat, în concentrații prestabilite, și turnarea acestuia în plăci Petri. Patratele de material compozit polimeric au fost debitate și apoi au fost înglobate în mediu de cultură specific pentru creșterea și izolarea fungilor, și au fost incubate la temperatura camerei. Mediul de cultură utilizat pentru creșterea și izolarea fungilor de pe materialele din lemn: Sabourand dextroza și agar. După 5 luni de observație, pe materialul ce conține hidroxiapatita nu s-a înregistrat niciun fel de fung, în timp ce pe materialul netratat au început să se dezvolte colonii de fungi. Pe probele de compozit polimeric netratat a crescut *Penicillium chrysogenum* (*Penicillium sp. 1*), microorganism care după 48 h fructifică formând micelii verzi, iar după 7 zile trimite pigmenți galbeni în mediu și produce exudat galben. Testele calitative realizate au arătat că hidroxiapatita are ca efect inhibarea creșterii speciei de fungi. Pentru aprecierea stabilității fotochimice, s-au măsurat parametrii cromatici determinați cu camera Konica Minolta utilizând modelul experimental CIELab (CIE 1986), adică axa b^* exprimă culorile albastru / galben, cu valori negative ale b^* pentru albastru, iar valorile pozitive ale b^* pentru galben.

Modificarea stabilității s-a realizat prin valorile Δb^* , în valoare absolută ce se exprimă conform ecuației $\Delta b^* = |b_f^* - b_i^*|$, unde: b_f^* = grad de decolorare finală, și b_i^* = grad de decolorare inițială. În funcție de modificarea gradului de decolorare, în valoare absolută, sunt specificate

următoarele clase de stabilitate: stabilă, cu $|\Delta b^*| \leq 3$ puncte de creștere pentru valoarea absolută a lui b^* , moderat stabilă cu $|\Delta b^*| > 3$ și ≤ 8 puncte de creștere pentru valoarea absolută a lui b^* și instabilă dacă $|\Delta b^*| > 8$ puncte de creștere pentru valoarea absolută a lui b^* . Variația culorilor covoraselor polimerice la diferite intervale de iradiere cu radiație luminoasă naturală este prezentată în Figura 2. În Tabelul 1 se prezintă variația parametrilor cromatici pentru probele de compozit poliuretanice netratate și tratate cu hidroxiapatită HAp.

$ \Delta b^* $	fara HAp	cu HAp
initial	3.10	6.00
19 zile	1.08	4.87
39 zile	6.81	0.00
67 zile	7.96	3.31
184 zile	3.38	5.00

Tabel 1. Variația $|\Delta b^*|$ la probe fără și cu hidroxiapatită

Din tabelul cu variația parametrelor cromatice se observă că probele tratate cu hidroxiapatită păstrează parametri de stabilitate indiferent de timpul de iradiere cu radiație luminoasă naturală.

Din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice la uzură și alunecare, s-a constatat că prin adăugarea hidroxiapatitei în matricea poliuretanică apare o creștere semnificativă a durității compozitului, de la 71.52° Shore A la 85.13° Shore A după 67 zile, ceea ce presupune că acest compozit polimeric se durifică în timp. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Proba	Duritatea Shore A		
	initial	dupa 39 zile	dupa 67 zile
Poliuretan + colorant de dispersie + SiC + HAp (Turcoise)	71.46	84.4	85.13
Poliuretan + colorant de dispersie (portocaliu)	74.52	64.81	75.86

Tabel 2. Variația durității Shore A la compozite polimerice

Uzura tehnică este definită ca fiind degradarea progresivă a unei piese sau a unui sistem tehnic, identificată prin modificarea dimensiunilor, într-o perioadă de timp dată. În procesul de uzură apare o modificare a dimensiunilor și calității suprafețelor unor piese, prin agresiune fizică și/sau chimică. Rezistența la uzură este caracteristica materialelor de a se opune acțiunilor distructive ale frecării și ale altor agenți fizico-chimici care pot interveni din exterior, poate fi evaluată gravimetric, prin pierdere de masă datorită eliminării particulelor de carborund, așa cum este prezentat în Figura 3.

Avantajele soluției tehnice propuse în această invenție sunt următoarele:

1. realizarea unei acoperiri antifungice, rezistența la radiația luminoasă, antiuzură și antialunecare fără utilizarea surselor suplimentare de energie;

2. realizarea acoperirii antiuzura se face utilizând procedee simple, caracteristice oricărei operațiuni de vopsire (pensulare, rolare);
3. compozitul are aderență foarte bună la toate categoriile uzuale de suporturi utilizabil: lemn, metal, beton, materiale ceramice, materiale ceramice glazurate, sticlă;
4. realizarea acoperirii se poate efectua foarte ușor de către o singură persoană;
5. acoperirea nu își pierde proprietățile tehnologice în cazul spălării cu apă și/sau detergent; este lavabilă prin procedee uzuale (apa+detergent)
6. nu rezultă deșeuri, materiale sau substanțe periculoase sau ape reziduale.

Exemplu de realizarea invenției

Prepolimerul cu structura poliuretanică se sintetizează într-un vas de reacție prevăzut cu agitator. Inițial în vasul de reacție se introduce 200 g rășină - tip colofoniu esterificat - mărunțită sub formă de granule de dimensiuni 5-10 mm, împreună cu 1500 ml solvent organic toluen : 2-metilpropan-1-ol 75%-2%. După un timp de cca. 60 de min. în vasul de reacție se adaugă 900 g de polioli nanomodificat cu 85g hidroxiapatită. Adăugarea se face treptat sub agitare continuă. Agitarea se menține până la omogenizarea amestecului solvent/ rășina/polioli nanomodificat. După cca. 30 de minute omogenizarea este completă. Când s-a realizat omogenizarea completă a amestecului se începe introducerea a 180 g diizocianat prin picurare pentru realizarea prepolimerului poliuretanic nanomodificat. Adăugarea acestei componente se face prin picurare, utilizând un picurator sub agitare continuă. Adăugarea diizocianatului în compoziție se face în cca. o oră. După adăugarea ultimei porțiuni din diizocianatul necesar obținerii prepolimerului se mai continuă agitarea amestecului rezultat cca. 15 min. După terminarea sintezei prepolimerul se ambalează în recipiente etanșe ferite de umezeală atmosferică, ori se aplică pe suprafețele dorite sau se creează o plasa de rețea de ochiuri cu dimensiuni de ochiuri de 0.5-1 cm. Opțional se poate adăuga 0,1% coloranți de dispersie albastru sau portocaliu.

Acoperirea astfel realizată are o aderență foarte bună la toate categoriile de suporturi uzuale, permite curățarea cu ajutorul apei și detergenților și asigură o durată de utilizare mare.

**COMPOZIT ANTIFUNGIC, ANTIUZURĂ, ANTIALUNECARE ȘI STABIL
FOTOCHIMIC UTILIZAT ÎN MUZEE ȘI SPAȚIILE DE DEPOZITARE/CONSERVARE
A PIESELOR DE PATRIMONIU CULTURAL ȘI PROCEDEU DE REALIZARE**

REVENDICĂRI

1 Compozit polimeric antifungic, antiuzura, antialunecare si stabil fotochimic caracterizat prin aceea ca este constituit din rasina tip colofoniu, solvent organic, material polimeric polieterpolil nanomodificat PETOL 36 3BR cu masa molecular 5000 UAM, și carborund 3-7% raportata la masa de PETOL, hidroxiapatita 9,4-9,5 %,nanometrica avand dimeniuni cuprinse intre 30-100 nm, raportată la cantitatea de PETOL 36 (diluate cu poliol pur), 4,4' diizocianatdifenilmetan 7-8% din cantitatea stoechiometrica.

2 Procedeu de obtinere a compozitului conform revendicarii 1 caracterizat prin dizolvarea rasinii într-un solventul de tip toluen:2-metil-1-ol 75%-25% urmat de omogenizarea materialului polimeric Petol, carborund si hidroxiapatita prin agitarea continuă și energică la o viteza de rotatie de 250 - 300 rpm timp de 30 - 40 minute adaugandu-se prin picurare diizocianatul in regim de 0,4-0,6 g/min si continuarea agitarii timp de 70-90 min, până se obtine o vâscozitate a amestecului care permite prelucrarea sub forma de placi sau role a compozitiei.

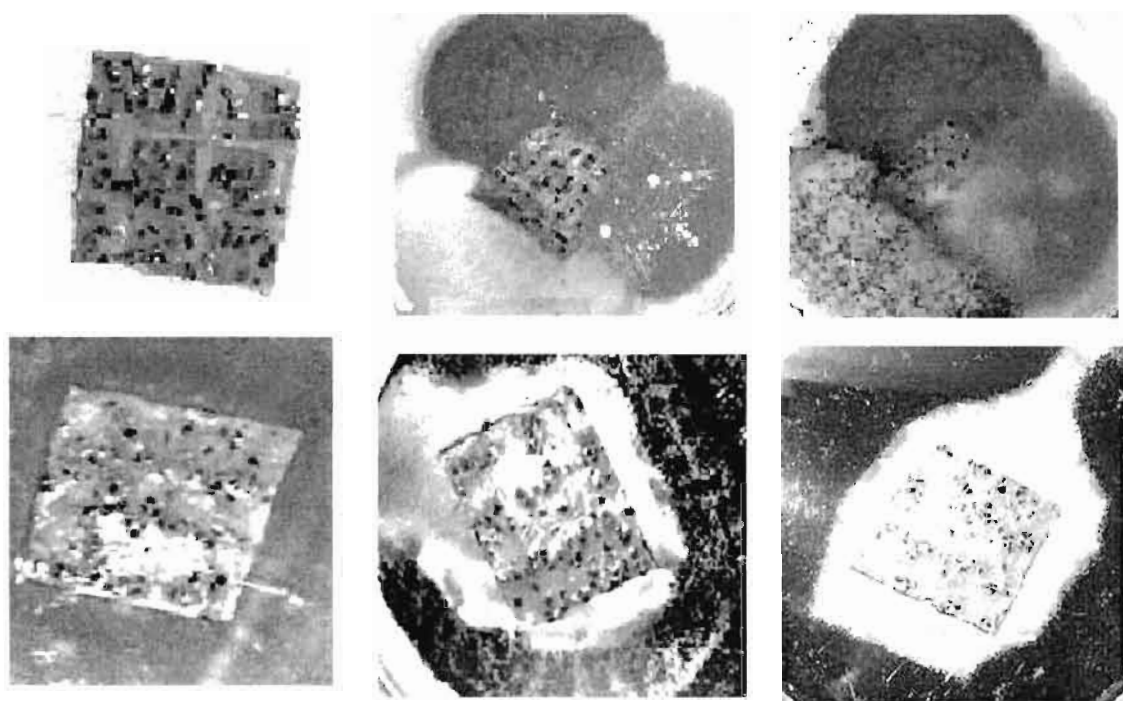


Figura 1. Efectul antifungic asupra compozitului polimeric fara HAp (sus) si cu HAp (jos)

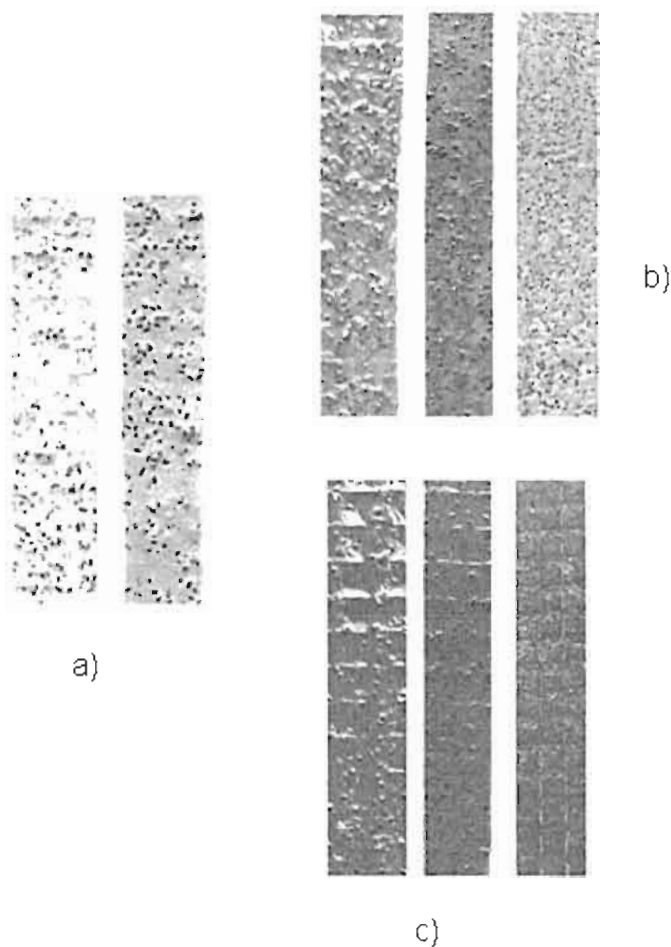


Figura 2. Variația culorilor covorașelor polimerice fără niciun aditiv a), a celor cu SiC și fără HAp b) și celor cu SiC și cu HAp c)

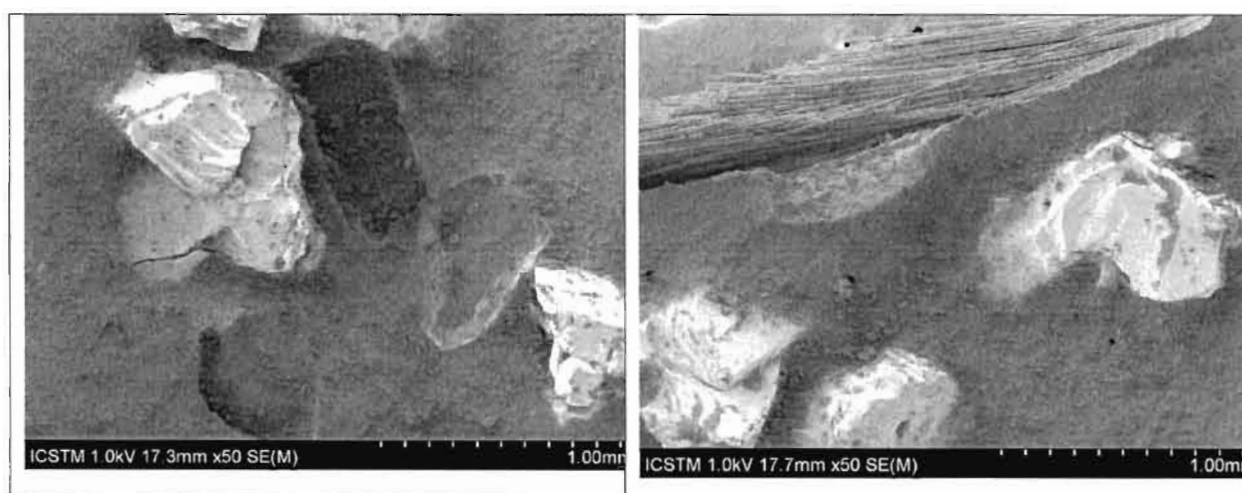


Figura 3. Imaginea uzurii compozitului polimeric fara HAp (stanga) si cu HAp (dreapta)