



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00915**

(22) Data de depozit: **20/11/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(71) Solicitant:

- MUZEUL NAȚIONAL AL UNIRII ALBA IULIA (MNUAI), STR.MIHAI VITEAZUL, NR.12-14, ALBA IULIA, AB, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ DIN BUCUREȘTI, BD.MĂRĂȘTI NR.59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- STIRBAN ALEXANDRU,
STR.GOLDIS VASILE, NR.8A, BL.4BCD,
SC.C, AP.12, ALBA IULIA, AB, RO;

- FIERASCU RADU CLAUDIU,
STR.DUNĂRII, BL.D4, AP.18,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;
- FIERASCU IRINA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.5, BL.PM 60,
SC.A, AP.48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
- FOTEA PETRONELA,
BULEVARDUL STADIONULUI, BL.38, ET.2,
AP.10, BUZĂU, BZ, RO;
- ORTAN ALINA RUXANDRA EUGENIA,
BULEVARDUL LASCĂR CATARGIU, NR.5,
AP.1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- ZGARCUI MARIA SIMILIA,
STR.BRANDUSEI, NR.47A, ALBA IULIA, AB,
RO;
- INEL IOAN CONSTANTIN,
STR.LA RECEA, NR.28, ALBA IULIA, AB,
RO

(54) **AGENT DE ÎNCLEIERE CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE
PENTRU RESTAURARE ARTEFACTE PE SUPORT PAPETAR
APARTINÂND PATRIMONIULUI CULTURAL ȘI METODĂ
DE OBȚINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un agent de lipire și înclieiere cu efect antimicrobian și antifungic utilizat la conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar. Agentul, conform invenției, este constituit din carboximetilceluloză și 2...5% compoziție antimicro-

biană formată din hidroxiapatită de argint, în care calciul a fost dizlocuit cu argint și hidroxid de magneziu în raport 2/1...4/1.

Revendicări: 5

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 cu 915
Data depozit 20-11-2018

24

AGENT DE INCLEIERE CU PROPRIETATI ANTIMICROBIENE PENTRU RESTAURARE ARTEFACTE PE SUPORT PAPETAR APARTINAND PATRIMONIULUI CULTURAL SI METODA DE OBTINERE A ACESTUIA

Prezenta invenție se refera la un agent de incleiere pe baza de carboximetilceluloza imbogatit cu amestec antimicrobian (compus dintr-un derivat de hidroxiapatita in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu), utilizat la conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar.

Degradarea obiectelor de patrimoniu are cauze complexe si poate afecta uneori chiar ireversibil aceste opere. Biodeteriorarea este efectul activitatii metabolice a organismelor vii care gasesc conditii optime de dezvoltare pe materialul suport. In functie de intensitatea proceselor metabolice suprafata operei de arta poate fi colonizata de microbiodeteriogeni. Efectele biodeteriorarii sunt specifice pentru fiecare categorie de microbiodeteriogen; acestea se cumuleaza in timp, in functie de mecanismele prin care tipurile de microbiodeteriogeni au colonizat in trepte suprafata respectiva si au actionat distructiv.

Artefactele provenind din materiale organice sunt mult mai supuse proceselor de degradare de-a lungul timpului, in aceasta categorie fiind si artefactele pe suport papetar. Hârtia a fost inventată de chinezi în anul 105 d.Hr., în dinastia Han și s-a răspândit spre vest prin Samarkand și Bagdad. Ea s-a obținut inițial din dud, deșeuri de cânepă și alte tipuri de fibre. Din acest moment, rețetele s-au diferențiat, ajungându-se la o mare varietate de hârtii, diferite din punct de vedere al umpluturilor sau agenților de albire. Artefactele de hârtie reprezintă scrieri din ultimii două mii de ani.

In cazul obiectelor din hartie, compuse in principal din celuloza si alte materiale derivate (lignina, hemiceluloza, pectina, rasini, tanini, proteine si minerale) suportul este un mediu favorabil dezvoltarii de microorganisme care afecteaza atat consistenta, cat si partea estetica a acestora. Hartia este un mediu bun pentru hrana organismelor heterotrofice, conditiile indispensabile pentru dezvoltarea acestora fiind umiditatea relativa si temperatura mai mare de 20,8°C. Cei mai importanti biodeteriogeni ce afecteaza suportul papetar sunt bacteriile, micro-fungii si actinomicetele, prin dezvoltarea lor afectandu-se structura chimica a hartiei. De asemenea se pot dezvolta si numeroase specii de *Deuteromycete* (*Alternaria spp.*, *Aspergillus spp.*, *Fusarium spp.*, *Humicola grisea*, *Myrothecium verrucaria*, *Penicillium spp.*, *Stachybotrys atra*, *Stemphylium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Ulocladium spp.*, etc) si *Ascomycete* (*Chaetomium spp.*). Specii precum *Aspergillus* si *Penicillium* sunt capabile sa creasca pe suportul de hartie cu umiditate de 7-8%, cauzand daune puternice. In general, alterarea pe care o cauzeaza acesti fungi se manifesta prin aparitia de pete de culoare rosie, galbena, maro sau neagra, aceste pete aparand datorita pigmentului miceliului. Aceste culori se pot schimba in functie de pH sau proprietatile hartiei (Kowalik R., *Microbio decomposition of basic organic library materials. Microbio deterioration of library materials. Part 2, Restaurator, 4 (34). 135-219, 1980*). Un tip de alterare particulara datorata acestor fungi este decolorarea cernelurilor folosite din cauza tanazei, o enzima ce catalizeaza hidroliza galatonatului produs de *Aspergillus* si *Penicillium* (Dhawan S. *Microbial deterioration of paper material - A literature review, Government of India, Department of Culture, National Research Laboratory for Conservation of Cultural Property, 1986*).

Atacul bacterian asupra hartiei este mai putin frecvent, dar totusi s-au izolat specii de bacterii (*Cytophaga*, *Cellvibrio* si *Cellfalcicula*) in conditii de umiditate relativa mai mare de 85%. De asemenea, responsabile cu deteriorarea hartiei sunt si insectele (*Coleoptera*, *Corrodentia*, *Blattoidea*, etc) care mananca adezivii, fibrele textile sau pielea precum si alti constituinti ai hartiei, creand daune sub forma de gauri sau uneori tunele (Tiano P., *Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods, 9th ARIADNE Workshop "Historic Material*



Adoni



and their Diagnostic", ARCCHIP, Prague, 22 to 28 April 2002. http://www.arcchip.cz/w09/w09_tiano.pdf).

Adezivii traditionali utilizati in restaurarea obiectelor pe suport papetar sunt utilizati pentru tratamente de reîncliere, fixare a valului si a hartiei japoneze. Carboximetil celuloza (CMC), eter stabil utilizat in restaurarea cartii, in solutii de 1-2%, este o pulbere usor galbuie, cu grad de polimerizare de 500-2000 si un pH între 4-10; in contact cu apa, desi nu e solubila, se hidrateaza continuu, umflandu-se, astfel ca, dupa 1-2 zile devine un lichid vascos de consistenta mierii si poate fi utilizat cu succes ca adeziv. Utilizat ca atare nu are proprietati antibacteriene, ci doar de lipire.

Deoarece compoziția, structura și proprietățile eterilor celulozici sunt asemănate cu ale compușilor naturali, aceștia sunt adesea folosiți în conservarea și restaurarea colecțiilor de suport papetar în arhive, biblioteci și muzee. Acești eteri celulozici prezintă următoarele calități: bună solubilitate în apă și în solvenți organici; vâscozități ridicate, chiar și la concentrații mici; capacitate mare de impregnare; lipsa toxicității; pH stabil, bune proprietăți adezive; formează pelicule solide, transparente, rezistente la uleiuri și grăsimi; sunt relativii ieftini. Utilizările lor în conservarea-restaurarea hârtiei sunt diverse: agenți de încliere care înlocuiesc gelatina tradițională; consolidanți aplicați pentru mărirea rezistenței documentului; adezivi pentru cașerări și asamblări; cataplasma pentru îndepărtarea diferitelor depozite, pentru îndepărtarea totală sau parțială a vechilor pelicule de adezivi, de murdărie superficială precum funinginea, amprente digitale; adezivi pentru restaurarea lacunelor sau rupturilor. Carboximetilceluloza reprezintă un derivat celulozic cu utilizări multiple: sunt cunoscute și valorificate proprietățile soluțiilor apoase de CMC de a modifica sensibil caracteristicile unor sisteme complexe la care participă în special vâscozitatea și dependența de timp a acesteia. Soluțiile de CMC au o comportare tixotropică (scăderea vâscozității în timp cu viteza de forfecare). CMC-ul se dispersează slab în apă, este insolubil în alcool și alți derivați organici. Pelicula acestui adeziv este transparentă elastică și stabilă în timp.

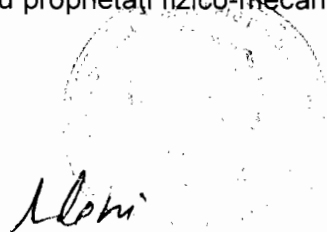
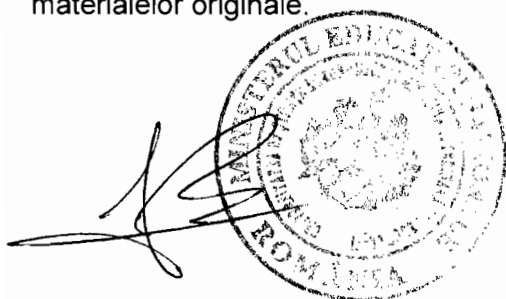
Unele tratamente cu agenti antimicrobieni recomanda utilizarea unui clei de gelatină preparat prin dizolvarea a 1,5 g de gelatină de bună calitate într-un litru de apă la care se adaugă și 0,5 g de fungicid ca de exemplu tymolul. Soluția de încliere trebuie să fie proaspăt preparată deoarece este un mediu foarte prielnic pentru creșterea mucegaiurilor fapt pentru care acesta nu se poate păstra timp îndelungat.

Brevetul KR101478615B1 revendica un procedeu pentru prepararea adezivului utilizând enzime. Adezivul tradițional produs prin procedeul prezentei invenții este eficient în ceea ce privește durabilitatea și storabilitatea și nu afectează proprietățile culturale ale materialelor conservate. Inventatorii prezentei invenții au descoperit că restaurarea bunurilor culturale utilizând un amidon cu greutate moleculară mică este generată de reacții enzimatice.

Brevetul KR101871189B1 revendica utilizarea ca adeziv a retetelor optimizate prin procesul de hidroliza enzimatica, bazate pe amidon si care ca etapa de efect antimicrobian utilizeaza fascicule de electroni.

Brevetul CN102146267A revendica o pastă pentru montarea caligrafiei vechi și picturi, precum și metoda de preparare a acesteia, pentru support hartie-hartie și hartie-tesatura. Pasta pentru montarea caligrafiei vechi și a picturilor este preparată în principal din următoarele componente în parte în greutate: 200 părți făină, 1 parte alum și 0,8 părți *Zanthoxylum piperitum*. Acest produs prezinta vâscozitate ridicată și proprietati antifungice.

În vederea aplicării pe materialele de patrimoniu pe suport papetar, agentul de încliere utilizat nu trebuie să dăuneze sub nici o formă obiectelor, astfel încât să se respecte semnificația estetică și istorică, precum și integritatea fizică a bunurilor, dar în același timp să nu afecteze nici mediul sau oamenii. În procesul de restaurare se folosesc doar materiale similare celor originale sau, dacă acest lucru nu este posibil, materiale cu proprietăți fizico-mecanice, cât mai apropiate materialelor originale.



În urma testelor experimentale și de durată s-a constatat că acest adeziv utilizat în prezent (soluție CMC), respecta condițiile necesare unei asamblări optime a fragmentelor, are o bună rezistență la umiditate, o durabilitate apreciabilă, nu este toxic, dar are **dezavantajul** de a nu prezenta proprietăți antibacteriene, la utilizarea ca atare.

Pentru a respecta aceste reguli, **scopul** acestei invenții este îmbunătățirea unui agent de incleiere (adeziv) consacrat, obținându-se un nou material cu proprietăți antimicrobiene, destinat tratamentelor de reîncliere și fixare a valului și hârtiei japoneze, și nu numai.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui nou tip de agent de incleiere cu proprietăți antimicrobiene, concomitent cu proprietatea de a nu deteriora obiectul de patrimoniu, prin respectarea principiilor mai sus menționate.

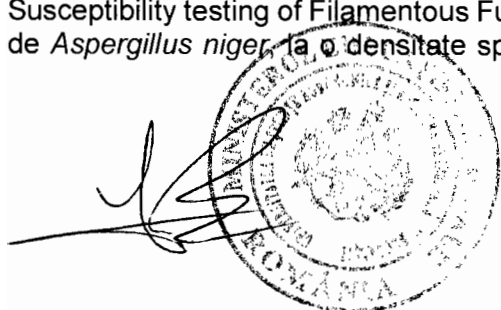
Agentul de lipire și incleiere antimicrobian, conform invenției, este format din carboximetil celuloza (CMC) ca material de incleiere și compoziția antimicrobiană (formată din hidroxiapatita de argint - de tipul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ în care calciul a fost total dizlocuit cu argint, și hidroxid de magneziu în rapoarte variabile 2/1...4/1), în concentrații variabile între 2...5% compoziție antimicrobiană. Pentru obținerea agentului de incleiere, materialul solid (sub formă de pulbere) în rapoarte apatita de argint/hidroxid de magneziu = 2/1...4/1 se mojarază până la obținerea unor particule cu dimensiuni sub 45 μm și se adaugă în soluția apoasă de CMC, în concentrații variabile între 2..5 %. Suspensiile sunt ulterior ultrasonate timp de 30 minute, la frecvența de 20 kHz, amplitudine 80%. În prezenta cerere sunt prezentate rezultatele obținute pentru patru tipuri de agent de incleiere: **H1** - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de argint/hidroxid de magneziu = 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de dispersarea în soluție de CMC, obținându-se o concentrație de 2% compoziție antimicrobiană; **H2** - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de argint/hidroxid de magneziu = 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de dispersarea în soluție de CMC, obținându-se o concentrație de 5% compoziție antimicrobiană; **H3** - obținută prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de argint/hidroxid de magneziu = 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de dispersarea în soluție de CMC, obținându-se o concentrație de 2% compoziție antimicrobiană; **H4** - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de argint/hidroxid de magneziu = 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de dispersarea în soluție de CMC, obținându-se o concentrație de 5% compoziție antimicrobiană.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane, având o componentă antimicrobiană ușor de sintetizat și netoxică. În plus, influența componentei antimicrobiene asupra proprietăților de lipire ale agentului de incleiere sunt minore.

Se dau în continuare patru exemple de aplicare a invenției.

Soluția propusă a fost testată din punct antimicrobian prin evaluarea calitativă și cantitativă a activității antibacteriene, respectiv activității antifungice.

Pentru testarea calitativă a activității antibacteriene a fost utilizată metoda difuzimetrică adaptată, conform recomandărilor Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI - M07-A10 - utilizând mediu Mueller Hinton (fără glucoză) agarizat 2% (pH = 7.2 - 7.4), și inocul standardizat de *Bacillus subtilis* de 18-24 h cu densitate standard de $1,5 \times 10^8$ UFC/ml. La suprafața mediului insamantat s-au dispus câte 10 μl din fiecare soluție material de incleiere, în spot. Valorile CMI (concentrație minimă inhibitorie) a agenților de incleiere testați au fost determinate prin metoda microdiluțiilor, utilizând suspensie microbiană de *Bacillus subtilis*, cu densitatea standard, Mc Farland 0,5 respectiv 1, raportul volumetric dintre volumul de mediu/volumul de suspensie microbiană inoculată fiind de 10/1. Screeningul activității antifungice a fost realizat prin metoda difuzimetrică adaptată, utilizând (conform NCCLS Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility testing of Filamentous Fungi: approved Standard; 2012), utilizând suspensii fungice de *Aspergillus niger*, la o densitate sporală cuprinsă între $0,4 \times 10^4$ UFC/ml și 5×10^4 UFC/ml.



Adori



20
21

Determinarea valorii CMI antifungice a agentilor de incleiere s-a realizat conform recomandărilor din metoda standard *NCCLS Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility testing of Filamentous Fungi: approved Standard, 2012*, prin diluții binare ale compusilor/suspensiilor/soluțiilor de testat in mediu RPMI 1640. Probele sunt incubate timp de 5-7 zile, la temperatura camerei. Concentrația minimă inhibitorie s-a stabilit ca fiind ultima concentrație la care nu s-a observat creștere fungică, respectiv apariția turbidității mediului.

De asemenea impactul compoziției antimicrobiene asupra capacității de incleiere a fost determinat prin evaluarea rezistenței la rupere a unor epruvete de hartie asupra carora a fost aplicat agentul de incleiere, conform standardului ASTM F904. Agentul de incleiere a fost aplicat pe o suprafața de 2 cm².

Exemplul 1

In tabelul 1, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și activității antifungice obtinute in cazul agentului de incleiere H1.

Tabelul 1

Material/Rezultat	Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungica (asupra <i>Aspergillus niger</i>)	
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)
Agent de incleiere CMC - fara agent antimicrobian	0	>0.5	0	>0.5
Agent de incleiere cu agent antimicrobian – H1	15	0.0625	15	0.0312

In tabelul 2 sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței la rupere a unor epruvete de hartie realizate prin incleiere cu agentul H1, comparativ cu epruvete realizate prin incleiere cu CMC (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - CMC) si cu epruvete de hartie – martor, fara agent de incleiere.

Tabelul 2

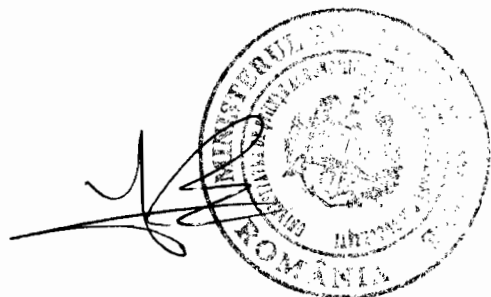
Proba/agent de incleiere	Rezistenta la rupere
Martor/-	1,25
Martor incleiere/CMC	1
Proba 1/H1	1

Exemplul 2

In tabelul 3, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și activității antifungice obtinute in cazul agentului de incleiere H2.

Tabelul 3

Material/Rezultat	Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungica (asupra <i>Aspergillus niger</i>)	
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)
Agent de incleiere CMC - fara agent antimicrobian	0	>0.5	0	>0.5
Agent de incleiere cu agent antimicrobian – H2	15	0.0625	20	0.0312



Adoni



19
20

In tabelul 4 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete de hartie realizate prin incleiere cu agentul H2, comparativ cu epruvete realizate prin incleiere cu CMC (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - CMC) si cu epruvete de hartie – martor, fara agent de incleiere.

Tabelul 4

Proba/agent de incleiere	Rezistenta la rupere
Martor/-	1,25
Martor incleiere/CMC	1
Proba 2/H2	0,85

Exemplul 3

In tabelul 5, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și activității antifungice obtinute in cazul agentului de incleiere H3.

Tabelul 5

Material/Rezultat	Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungica (asupra <i>Aspergillus niger</i>)	
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)
Agent de incleiere CMC - fara agent antimicrobian	0	>0.5	0	>0.5
Agent de incleiere cu agent antimicrobian – H3	15	0.0625	16	0.0312

In tabelul 6 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete de hartie realizate prin incleiere cu agentul H3, comparativ cu epruvete realizate prin incleiere cu CMC (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - CMC) si cu epruvete de hartie – martor, fara agent de incleiere.

Tabelul 6

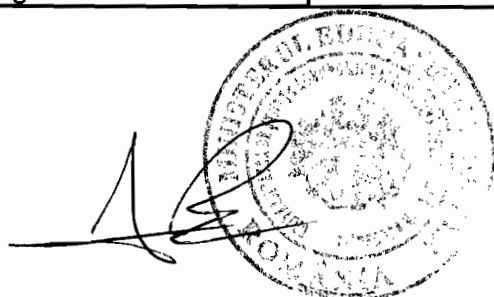
Proba/agent de incleiere	Rezistenta la rupere
Martor/-	1,25
Martor incleiere/CMC	1
Proba 3/H3	0,98

Exemplul 4

In tabelul 7, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și activității antifungice obtinute in cazul agentului de incleiere H4.

Tabelul 7

Material/Rezultat	Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungica (asupra <i>Aspergillus niger</i>)	
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)
Agent de incleiere CMC - fara agent antimicrobian	0	>0.5	0	>0.5
Agent de incleiere cu	15	0.0625	21	0.0312



Adoni



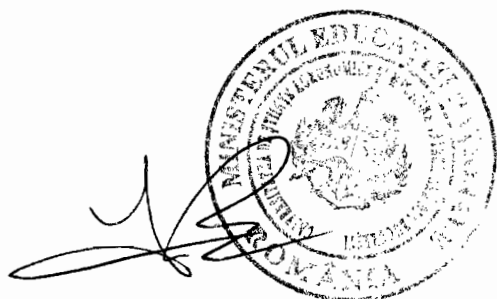
18
19

agent antimicrobian – H4				
--------------------------	--	--	--	--

In tabelul 8 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete de hartie realizate prin incleiere cu agentul H4, comparativ cu epruvete realizate prin incleiere cu CMC (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - CMC) si cu epruvete de hartie – martor, fara agent de incleiere.

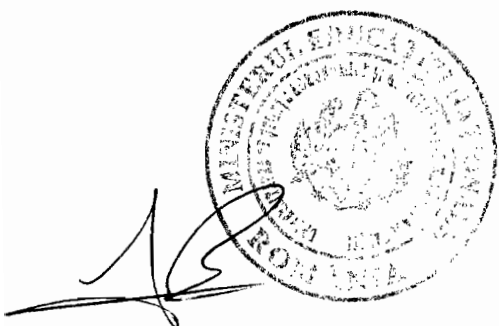
Tabelul 8

Proba/agent de incleiere	Rezistenta la rupere
Martor/-	1,25
Martor incleiere/CMC	1
Proba 4/H4	0,75



17
18**Revendicări**

1. Agent de incleiere cu componenta antimicrobiana, **caracterizat prin aceea că** este constituit din carboximetil celuloza (CMC) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu in raport 2:1...4/1), continand 2...5% compozitie antimicrobiana.
2. Agent de incleiere cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra *Bacillus subtilis*) si antifungic (exemplificat prin efectul asupra *Aspergillus niger*), **caracterizat prin aceea că** este constituit din carboximetil celuloza (CMC) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu in raport 3:1), continand 2% compozitie antimicrobiana.
3. Agent de incleiere cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra *Bacillus subtilis*) si antifungic (exemplificat prin efectul asupra *Aspergillus niger*), **caracterizat prin aceea că** este constituit din carboximetil celuloza (CMC) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu in raport 3:1), continand 5% compozitie antimicrobiana.
4. Agent de incleiere cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra *Bacillus subtilis*) si antifungic (exemplificat prin efectul asupra *Aspergillus niger*), **caracterizat prin aceea că** este constituit din carboximetil celuloza (CMC) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu in raport 4:1), continand 2% compozitie antimicrobiana.
5. Agent de incleiere cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra *Bacillus subtilis*) si antifungic (exemplificat prin efectul asupra *Aspergillus niger*), **caracterizat prin aceea că** este constituit din carboximetil celuloza (CMC) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost total dizlocuit cu argint si hidroxid de magneziu in raport 4:1), continand 5% compozitie antimicrobiana.



A faint circular stamp, likely from the same institution as the first stamp, with a handwritten signature 'Aloni' written over it.

