



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 130245 B1; WO 2015011630 A1

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



RO 134356 B1

1 Prezenta invenție se referă la un compozit polimeric antifungic, antiuzură, anti-
alunecare stabil fotochimic, pe bază de poliuretan și un compus cu acțiune antifungică de
3 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
5 fungice a acestora, precum și la alte utilizări tehnice.

Principali agenți de degradare ai materialelor sunt: temperatura, umiditatea, radiațiile
7 luminoase, în special cele ultraviolete și poluarea. Toate acestea intervin asupra structurii
chimice a hârtiei, pielii, pergamentului, textilelor, lemnului, precum și asupra culorilor, cerne-
9 lurilor și pigmentilor. Cu excepția cernelurilor și a pigmentilor, toate celelalte materiale
menționate sunt alcătuite din polimeri, care în urma intervenției factorilor de degradare,
11 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
13 ruperii legăturilor moleculare, aceste degradări devin ireversibile.

În afara degradării chimice, materialele organice suportă și procese de deteriorare
15 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
17 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
19 material cauzată de activitățile vitale ale organismelor". Atât macroorganismele cum ar fi
animalele, plantele și mușchii cât și microorganismele, cum ar fi bacteriile autotrofice sau
21 heterotrofice, microfungii, cianobacteriile, algele și lichenii reprezintă factorii declanșatori ai
biodeteriorării patrimoniului cultural. Prin urmare, pentru a aplica o conservare eficientă, este
23 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
25 discriminare hârtia, pergamentul și pielea. În cazul obiectelor arheologice, confecționate din
27 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-
29 mediul respectiv și degradarea biologică a materialelor, imediat după decopertare sau în
fazele ulterioare.

31 Sub influența luminii, materialele de natură organică, precum și coloranții, suferă
degradări ale structurii lor chimice și își modifică culoarea. Lumina determină o decolorare
33 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
35 rezistenței mecanice, hârtia devine maro și devine casantă, pielea se scorojește. Aceste
modificări structurale sunt produse la nivelul cel mai intim al materialului, motiv pentru care
37 aceste degradări sunt ireversibile.

Pentru a evita toate aceste efecte nedorite unele dintre acestea cu evoluție irrever-
39 sibilă, s-au luat unele măsuri în locurile închise în care se păstrează diverse piese muzeistice
sau colecții de artă: închiderea ferestrelor cu sită, curățenia permanentă a încăperilor cu
41 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
43 dezinsecției, absența de materii organice de tipul alimentelor, împiedicarea formării în zona
ferestrelor a cuiburilor de porumbei, evitarea folosirii covoarelor, a draperiilor din lână,
45 prevenirea creșterii umidității relative și a variațiilor bruște de temperatură, asigurarea
ventilației corespunzătoare.

RO 134356 B1

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 antialunecare utilizate la intrările în muzee și spații de expunere și/sau depozitare pentru piese de patrimoniu cultural.

Se cunoaște brevetul de invenție **RO130245A2** 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% părți gravimetrice, 20 părți reticulant, respectiv, 100 părți gravimetrice componenta poliolică, un diizocianat cu grupări izocianat echivalente din punct de vedere al reactivității chimice, o rășină de lipiciozitate care să-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 macromoleculă construită *in 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.

Cererea de brevet **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 că 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.

Documentul de brevet **US 20190015279**, *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 are efect antimicrobian și 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, o reprezintă obținerea unui compozit polimeric care să asigure protecția antifungică a spațiilor unde se pot dezvolta populații fungice.

RO 134356 B1

1 Compozitul antifungic, antiuzură, antialunecare și stabil fotochimic, utilizat în muzee
și spații de depozitare/conservare a pieselor de patrimoniu cultural este constituit din rășină
3 tip colofoniu, solvent organic, material polimeric polieterpolil nanomodificat, carborund 3...7%
raportat la masa de polimer, precum și 9,4...9,5% hidroxiapatită nanometrică având dimensi-
5 uni de 30...100 nm raportat la masa de polimer, diluate cu polioli pur, 4-4 diizocianatdifenil-
7 metan 7...8% din cantitatea stoechiometrică. Procedul de obținere a acestuia constă în
dizolvarea rășinii în solvent toluen: 2-metil-1-ol, urmată de omogenizarea materialului poli-
9 meric, 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.

11 Matricea polimerică are o structură poliuretanică și este reticulată tridimensional
pentru o rezistență mecanică îmbunătățită realizată prin modificarea cu diferite elemente
13 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
15 dintre un polieterpoliol cu masa moleculară 5000 UAM în care inițial s-au dispersat la nivel
molecular particule antiabrazive de dimensiuni micrometrice - 50-100 microni- din clasa
17 carborundului și cu un diizocianat și pulbere de hidroxiapatită nanometrică având dimeniuni
cuprinse între 30-100 nm. Dispersia hidroxiapatitei și a carborundului în polieter s-a efectuat
19 astfel încât să nu apară reziduu solid. Cantitatea maximă de carborund acceptată de
polieterpoliol a fost de 3-7% părți gravimetrice.

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

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

Materialul are în compunere compoziția care asigură protecția antifungică, protecție
33 fotochimică, aderența și rezistența la abraziune ceea ce contribuie la o funcționare de lungă
durată pentru a fi rentabilă din punct de vedere economic.

35 Fig. 1 prezintă rolul de protecție antifungică al compozitului.

Testarea efectului antifungic s-a realizat utilizând metoda otrăvirii mediului de cultură,
37 cu materialul de testat, în concentrații prestabilite, și turnarea acestuia în plăci Petri.
Pătratele de material compozit polimeric au fost debitate și apoi au fost înglobate în mediu
39 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
41 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
43 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
45 micelii verzi, iar după 7 zile trimite pigmenți galbeni în mediu și produce exudat galben.

RO 134356 B1

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 dedecolorare 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 covorașelor polimerice la diferite intervale de iradiere cu radiație luminoasă naturală este prezentată în fig. 2.

În tabelul 1 se prezintă variația parametrilor cromatici pentru probele de compozit poliuretanic netratat și tratat cu hidroxiapatita HAp.

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

Tabelul 1

$ \Delta b^* $	fără HAp	cu HAp
inițial	310	600
19 zile	108	487
39 zile	681	0
67 zile	796	331
184 zile	338	500

Din tabelul cu variata paramaterilor cromatici se observă că probele tratate cu hidroxiapatită păstrează parametrii 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.

Variația durității Shore A la compozite polimerice

Tabelul 2

Proba	Duritatea Shore A		
	inițial	după 39 zile	după 67 zile
Poliuretan + colorant de dispersie + SiC + HAp(Turcoise)	7146	844	8513
Poliuretan + colorant de dispersie (portocaliu)	7452	6481	7586

RO 134356 B1

1 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
3 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
5 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
7 de carborund, așa cum este prezentat în fig. 3.

Avantajele soluției tehnice propuse în această invenție sunt următoarele:

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

11 - realizarea acoperirii antiuzură se face utilizând procedee simple, caracteristice
oricărei operațiuni de vopsire (pensulare, rolare);

13 - compozitul are aderență foarte bună la toate categoriile uzuale de suporturi utilizabil:
lemn, metal, beton, materiale ceramice, materiale ceramice glazurate, sticlă;

15 - realizarea acoperirii se poate efectua foarte ușor de către o singură persoană;

17 - acoperirea nu își pierde proprietățile tehnologice în cazul spălării cu apă și/sau
detergent; este lavabilă prin procedee uzuale (apă + detergent);

- nu rezultă deșeuri, materiale sau substanțe periculoase sau ape reziduale.

19 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu de realizare a invenției.

21 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 -
23 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 circa 60 de min. în vasul de
25 reacție se adaugă 900 g de polioli nanomodificat cu 85 g hidroxiapatită. Adăugarea se face
treptat sub agitare continuă. Agitarea se menține până la omogenizarea amestecului
27 solvent/rășină/polioli nanomodificat. După circa 30 min omogenizarea este completă. Când
s-a realizat omogenizarea completă a amestecului se începe introducerea a 180 g
29 diizocianat prin picurare pentru realizarea prepolimerului poliuretanic nanomodificat.
Adăugarea acestei componente se face prin picurare, utilizând un picurător sub agitare
31 continuă. Adăugarea diizocianatului în compoziție se face în circa 1h. După adăugarea
ultimei porțiuni din diizocianatul necesar obținerii prepolimerului se mai continuă agitarea
33 amestecului rezultat circa 15 min. După terminarea sintezei prepolimerul se ambalează în
recipiente etanșe ferite de umezeală atmosferică, ori se aplică pe suprafețele dorite sau se
35 creează o plasă 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.

37 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
39 mare.

RO 134356 B1

Revendicări

1. Compozit polimeric antifungic, antiuzură, antialunecare și stabil fotochimic pe bază de poliuretan și un compus cu acțiune antifungică de tip hidroxiapatită, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din rășina tip colofoniu, solvent organic, polieterpolil nanomodificat cu masa moleculară 5000 UAM, și 3...7% carborund raportat la masa de polimer, 9,4...9,5% hidroxiapatita nanometrică având dimensiuni cuprinse între 30...100 nm, raportată la cantitatea de polimer și 4,4' diizocianatdifenilmetan 7...8% din cantitatea stoechiometrică. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a compozitului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: dizolvarea rășinii într-un solvent de tip toluen: 2-metil-1-ol 75...25%, urmată de omogenizarea materialului polimeric, carborund și hidroxiapatită prin agitarea continuă și energică la o viteză de rotație de 250...300 rpm timp de 30...40 min adăugându-se prin picurare diizocianatul în regim de 0,4...0,6 g/min și continuarea agitării timp de 70...90 min, până se obține o vâscozitate a amestecului care permite prelucrarea sub formă de plăci sau role a compoziției. 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

A01N 33/04 (2006.01),

C09K 3/14 (2006.01)

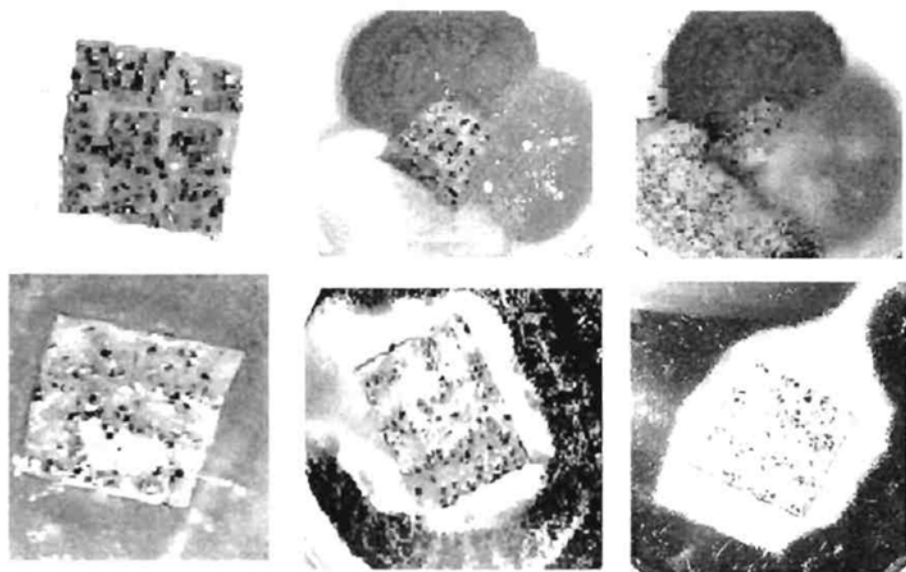


Fig. 1

(51) Int.Cl.

A01N 33/04 (2006.01);

C09K 3/14 (2006.01)

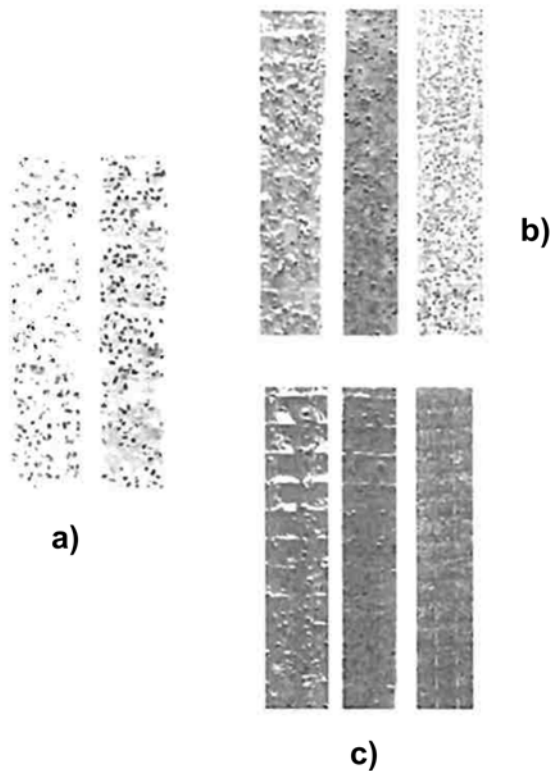


Fig. 2

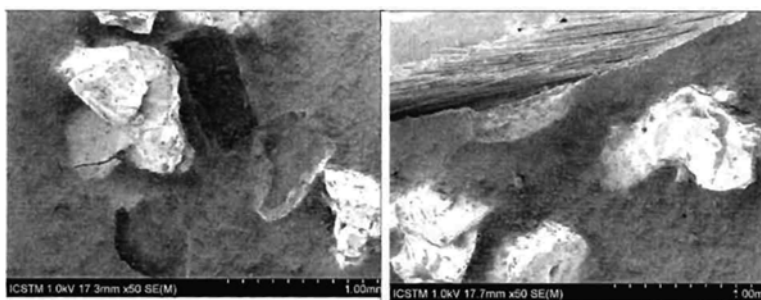


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 144/2024