



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00914

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

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPL. INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MUZEUL CIVILIZAȚIEI DACICE ȘI
ROMANE DEVA (MCDRD),
B-DUL 1 DECEMBRIE, NR.39, DEVA, HD,
RO;
• UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
DIN BUCUREȘTI, BD.MĂRĂȘTI NR.59,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• 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;
• POPITIU IOANA, SAT BOHOT, NR.78B,
COM.SOIMUS, HD, RO;
• BECEANU MIHAELA,
STR.AVRAM IANCU, BL.H1, SC.C, ET.3,
AP.7, DEVA, HD, RO

(54) MATERIAL DE LIPIRE CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE
PENTRU RESTAURARE ARTEFACTE PE SUPORT CERAMIC
APARTINÂND PATRIMONIULUI CULTURAL ȘI METODĂ
DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material de lipire cu proprietăți antimicrobiene și antifungice utilizat la conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport ceramic. Materialul, conform invenției, este constituit din adeziv polivinilic și 5...10% amestec antimicrobian

conținând un derivat de hidroxiapatită, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt la un raport Co/Ca de 0,60 și hidroxid de calciu în raport 2/1...4/1.

Revendicări: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00914
Data depozit 20-11-2018

24

MATERIAL DE LIPIRE CU PROPRIETATI ANTIMICROBIENE PENTRU RESTAURARE ARTEFACTE PE SUPT CERAMIC APARTINAND PATRIMONIULUI CULTURAL SI METODA DE OBTINERE A ACESTUIA

Prezenta invenție se referă la un material de lipire cu proprietati antimicrobiene, bazat pe adeziv polivinilic îmbogățit cu amestec antimicrobian (continând un derivat de hidroxiapatita în care calciul a fost parțial dislocuit de cobalt și hidroxid de calciu), utilizat la conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport ceramic.

Reasamblarea ceramicii sparte din săpăturile arheologice este o provocare pentru conservatori. În trecut, vasele se reasamblau cu adezivi de tipul azotatului de celuloză, dar aceștia și-au dovedit ineficiența în timp.

Pentru obiectele de patrimoniu se folosesc doar adezivi care respectă principiile generale ale restaurării științifice aplicabile acestei faze a fluxului de restaurare. Concret, adezivul 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.

Conservatorii sunt ghidați de idealul unei intervenții minime - să intervină cât mai puțin posibil; în acest sens este necesară folosirea de adezivi care au proprietăți bune de îmbătrânire, sunt reversibile și vor avea o schimbare redusă a culorii în timp ce îmbătrânesc.

Pentru lipirea obiectelor de ceramica se pot utiliza și compusi comerciali, dar cei mai mulți dintre aceștia au ca dezavantaj timp mare de uscare sau trebuie aplicați în mai multe straturi, ceea ce uneori nu este realizabil pentru obiectele de patrimoniu.

Materialele de lipire sunt deseori formate din compusi chimici cu potențial toxic: bisfenol A diglicidil eter, amine terțiare de tipul amina N,N- dimetildipropilenetriamina sau tri(dimetilaminometil)fenol.

Materialele de lipire necesită deseori solubilizare în solvenți organici sau amestecuri de solvenți organici care sunt compusi toxici pentru utilizator și mediu; deseori necesită tratamente termice pentru a îmbunătăți procesul de lipire, tratamente ce nu se pot realiza în cazul obiectelor de patrimoniu.

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 cazul asamblării fragmentelor ceramice duritatea unei lipituri nu trebuie să depășească pe cea a structurii interne a materialului original.

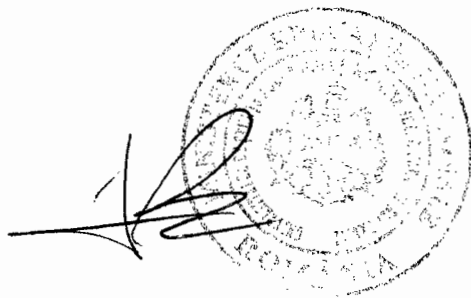
Brevetul WO2005071033A2 revendică un procedeu pentru producerea de adeziv pe baza de polisilicat, ce poate fi utilizat în lipirea obiectelor ceramice, de piatră, beton, etc) pentru clădiri, și pentru protecția împotriva coroziunii acestor obiecte.

Brevetul US20140261074A1 revendică un material antibacterian pe baza de ciment Portland, ce poate fi utilizat în diferite tipuri de reconstrucții, și care utilizează ca material antibacterian triclosanul.

Brevetul WO1996015204A1 revendică un procedeu de obținere a unei formulări de lipire pe baza de adeziv epoxidic și un aditiv de umplere sub formă de particule fine.

Brevetul US3933936A revendică un adeziv de lipire pentru obiecte metalice, ceramice, lemn pe baza de rășină pe baza de fenol-formaldehidă (novolac sau un resol obținut prin reacția formaldehidei cu un fenol monohidric sau dihidric) și o diaziridină organică.

În sensul celor descrise mai sus, literatura de specialitate nu abundă în materiale științifice, restaurarea obiectelor de patrimoniu de ceramica fiind un domeniu cu selectivitate și specificitate ridicată.



Pentru a respecta regulile si principiile restaurarii si a materialelor cu toxicitate scazuta, scopul acestei inventii este obtinerea unui material de lipire cu proprietati antimicrobiene pentru restaurare artefacte pe suport ceramic apartinand patrimoniului cultural, artefacte pe bază de argila și alte materiale pe baza de silice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția consta în obținerea unui nou tip de agent de lipire cu proprietati antimicrobiene, concomitent cu proprietatea de a nu deteriora obiectul de patrimoniu, prin respectarea principiilor mai sus mentionate.

Agentul de lipire antimicrobian, conform inventiei, este format din compozitie bazata pe adeziv polivinilic (AP) si componenta antimicrobiana (formata din hidroxiapatita de cobalt - de tipul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt, la un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.60$, si hidroxid de calciu in rapoarte variabile 2/1...4/1) in concentratii ale componentei antimicrobiene variabile 5...10%.

Pentru obținerea materialului de lipire, materialul solid (sub formă de pulbere) in rapoarte apatita de cobalt/hidroxid de calciu = 2/1...4/1 se mojarază până la obținerea unor particule cu dimensiuni sub 45 μm și se adauga in adezivul polivinilic, în concentrații variabile între 5...10%. Amestecul obtinut se omogenizeaza cu ajutorul unui agitator magnetic (650 rpm, 3 minute). În prezenta cerere sunt prezentate rezultatele obținute pentru patru tipuri de agent de lipire: L1 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (in raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu= 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de adaugarea în adezivul polivinilic si omogenizare, obtinandu-se o concentratie de 5% compozitie antimicrobiana; L2 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (in raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu= 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de adaugarea în adezivul polivinilic si omogenizare, obtinandu-se o concentratie de 10% compozitie antimicrobiana; L3 - obținută prin mojararea repetată a materialului solid (in raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu= 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de adaugarea în adezivul polivinilic si omogenizare, obtinandu-se o concentratie de 5% compozitie antimicrobiana; L4 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (in raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu= 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub 45 μm , urmate de adaugarea în adezivul polivinilic si omogenizare, obtinandu-se o concentratie de 10% compozitie antimicrobiana;

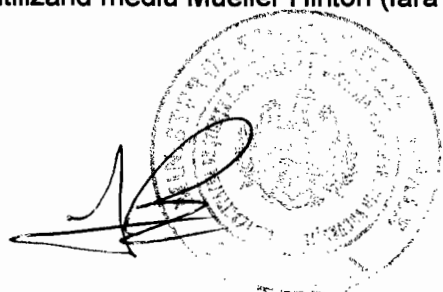
Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** mentionate mai sus prin aceea că utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane, neprezentand actiune negativa asupra obiectelor de ceramica de patrimoniu.

Avantajul utilizarii acestui adeziv, este ca acesta îndeplinește, în cea mai mare măsură, condițiile necesare unei asamblări optime a fragmentelor ceramice și anume are o aderență foarte bună la suportul ceramic pe care este aplicat, poate lua ușor forma dorită, se usucă repede și devine transparent după uscare, are o bună rezistență la umiditate, o durabilitate apreciabilă, nu este toxic. În acest sens, adezivul utilizat devine transparent după uscare, lipiturile nefiind astfel vizibile, neafectând aspectul estetic al obiectului. De asemenea adezivul nu este toxic deoarece faza continuă a acestei emulsii polimerice este apa în care faza dispersată a polimerului lichid este foarte solubilă, remarcându-se lipsa solvenților organici care sunt, în general substanțe poluante și costisitoare. In plus, proprietatea antimicrobiana a materialului este conferita de substante necostisitoare si usor de sintetizat. Componenta antimicrobiana a materialului nu afecteaza puterea de lipire a materialului de lipire.

Se dau în continuare patru exemple de aplicare a invenției.

Solutia propusa a fost testata din punct antimicrobian prin testarea calitativa si cantitativa a activitatii antibacteriene, respectiv prin testarea calitativa a activitatii antifungice.

Pentru testarea calitativa a activitatii antibacteriene a fost utilizata metoda difuzimetrică adaptată, conform recomandarilor Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI - M07-A10 - utilizand mediu Mueller Hinton (fără glucoză) agarizat 2% (pH = 7.2 - 7.4), si inocul standardizat



de *Bacillus subtilis* de 18-24 h cu densitate standard de $1,5 \times 10^8$ UFC/ml. La suprafata mediului insamantat s-a aplicat materialul de lipire. Valorile CMI (concentratie minima inhibitorie) a materialelor de lipire testate au fost determinate prin metoda microdilutiilor, utilizand suspensie microbiana de *Bacillus subtilis*, cu densitatea standard, Mc Farland 0,5 respectiv 1. Screeningul activitatii antifungice a fost realizat prin metoda difuzimetrică adaptată, utilizand (conform NCCLS Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility testing of Filamentous Fungi: approved Standard, 2012), utilizand suspensie fungica de *Trichoderma viridae* T₅₀, la o densitate sporala cuprinsa între 0.4×10^4 UFC/ml si 5×10^4 UFC/ml.

De asemenea, impactul compozitiei antimicrobiene asupra capacitatii de lipire a fost determinat prin evaluarea rezistentei la rupere a unor epruvete lipite cu materialul propus, conform standardului ASTM C674. Materialul de lipire a fost aplicat pe o suprafata de 1 cm^2 .

Exemplul 1

In tabelul 1, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene si antifungice obtinute in cazul materialului de lipire L1.

Tabelul 1

| Material/Rezultat | Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>) | | Activitate antifungica |
|---|---|-----------------------------|---------------------------|
| | Calitativ (mm) | Cantitativ (CMI) (mg/mL) | <i>T. viridae</i> (mm) |
| Material de lipire martor - fara agent antimicrobian | 15 | 0.0625 | 11 |
| Material de lipire cu agent antimicrobian – L1 | 18 | 0.0625 | 18.1 |

In tabelul 2 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete realizate prin lipirea cu materialul L1, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - AP) si cu epruvete martor, fara material de lipire.

Tabelul 2

| Proba/agent de lipire | Rezistenta la rupere |
|-----------------------|----------------------|
| Martor/- | 1,13 |
| Martor lipire/AP | 1 |
| Proba 1/L1 | 1,07 |

Exemplul 2

In tabelul 3, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene si antifungice obtinute in cazul materialului de lipire L2.

Tabelul 3

| Material/Rezultat | Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>) | | Activitate antifungica |
|---|---|-----------------------------|---------------------------|
| | Calitativ (mm) | Cantitativ (CMI) (mg/mL) | <i>T. viridae</i> (mm) |
| Material de lipire martor - fara agent antimicrobian | 15 | 0.0625 | 11 |

Adoni

2
ROMANIA

| | | | |
|--|----|--------|------|
| Material de lipire cu agent antimicrobian – L2 | 19 | 0.0625 | 18.5 |
|--|----|--------|------|

In tabelul 4 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete realizate prin lipirea cu materialul L2, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - AP) si cu epruvete martor, fara material de lipire.

Tabelul 4

| Proba/agent de lipire | Rezistenta la rupere |
|-----------------------|----------------------|
| Martor/- | 1,13 |
| Martor lipire/AP | 1 |
| Proba 2/L2 | 1,09 |

Exemplul 3

In tabelul 5, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene si antifungice obtinute in cazul materialului de lipire L3.

Tabelul 5

| Material/Rezultat | Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>) | | Activitate antifungica |
|--|--|--------------------------|------------------------|
| | Calitativ (mm) | Cantitativ (CMI) (mg/mL) | <i>T. viridae</i> (mm) |
| Material de lipire martor - fara agent antimicrobian | 15 | 0.0625 | 11 |
| Material de lipire cu agent antimicrobian – L3 | 17 | 0.0625 | 20.7 |

In tabelul 6 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete realizate prin lipirea cu materialul L3, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - AP) si cu epruvete martor, fara material de lipire.

Tabelul 6

| Proba/agent de lipire | Rezistenta la rupere |
|-----------------------|----------------------|
| Martor/- | 1,13 |
| Martor lipire/AP | 1 |
| Proba 3/L3 | 1,07 |

Exemplul 4

In tabelul 7, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene si antifungice obtinute in cazul materialului de lipire L4.

Tabelul 7

| Material/Rezultat | Activitate antibacteriana (asupra <i>Bacillus subtilis</i>) | | Activitate antifungica |
|-----------------------------|--|--------------------------|------------------------|
| | Calitativ (mm) | Cantitativ (CMI) (mg/mL) | <i>T. viridae</i> (mm) |
| Material de lipire martor.- | 15 | 0.0625 | 11 |



17

| | | | |
|--|----|--------|------|
| fara agent antimicrobian | | | |
| Material de lipire cu agent antimicrobian – L4 | 24 | 0.0156 | 19.5 |

In tabelul 8 sunt prezentate rezultatele evaluarii rezistentei la rupere a unor epruvete realizate prin lipirea cu materialul L4, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obtinut pentru proba martor - AP) si cu epruvete martor, fara material de lipire.

Tabelul 8

| Proba/agent de lipire | Rezistenta la rupere |
|-----------------------|----------------------|
| Martor/- | 1,13 |
| Martor lipire/AP | 1 |
| Proba 4/L4 | 1,03 |



Revendicări

1. Material de lipire cu componenta antimicrobiana, **caracterizat prin aceea că** este constituit din adeziv polivinilic (AP) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt intr-un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.6$, si hidroxid de calciu in raport 2:1...4/1), continand 5...10% compozitie antimicrobiana.
2. Material de lipire cu proprietati antifungice, cu efect asupra fungilor filamentosi (exemplificat prin efectul asupra *Trichoderma viridae* T₀50), **caracterizat prin aceea că** este constituit din adeziv polivinilic (AP) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt intr-un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.6$, si hidroxid de calciu in raport 3:1), continand 5% compozitie antimicrobiana.
3. Material de lipire cu proprietati antifungice, cu efect asupra fungilor filamentosi (exemplificat prin efectul asupra *Trichoderma viridae* T₀50), **caracterizat prin aceea că** este constituit din adeziv polivinilic (AP) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt intr-un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.6$, si hidroxid de calciu in raport 3:1), continand 10% compozitie antimicrobiana.
4. Material de lipire cu proprietati antifungice, cu efect asupra fungilor filamentosi (exemplificat prin efectul asupra *Trichoderma viridae* T₀50), **caracterizat prin aceea că** este constituit din adeziv polivinilic (AP) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt intr-un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.6$, si hidroxid de calciu in raport 4:1), continand 5% compozitie antimicrobiana.
5. Material de lipire cu proprietati antifungice, cu efect asupra fungilor filamentosi (exemplificat prin efectul asupra *Trichoderma viridae* T₀50), si antibacteriene (exemplificat prin efectul asupra *Bacillus subtilis*) **caracterizat prin aceea că** este constituit din adeziv polivinilic (AP) și compozitie antimicrobiana (formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, in care calciul a fost partial dizlocuit cu cobalt intr-un raport $\text{Co}/\text{Ca}=0.6$, si hidroxid de calciu in raport 4:1), continand 10% compozitie antimicrobiana.

