



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00914**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 108084940 (A); JPH 0617020 (A)

(54) **MATERIAL DE LIPIRE CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE
PENTRU RESTAURARE ARTEFACTE PE SUPORT CERAMIC
APARTINÂND PATRIMONIULUI CULTURAL**



RO 134122 B1

1 Prezenta invenție se referă la un material de lipire cu proprietăți antimicrobiene, bazat
pe adeziv polivinilic îmbogățit cu amestec antimicrobian, utilizat la conservarea/restaurarea
3 obiectelor de patrimoniu pe suport ceramic.

5 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.

7 Pentru obiectele de patrimoniu se folosesc doar adezivi care respectă principiile
generale ale restaurării științifice aplicabile acestei faze a fluxului de restaurare. Concret,
9 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
11 să nu afecteze nici mediul sau oamenii.

13 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.

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

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

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

25 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 mate-
27 rialelor originale. În cazul asamblării fragmentelor ceramice duritatea unei lipituri nu trebuie
să depășească pe cea a structurii interne a materialului original.

29 În cererea de brevet **WO 2005071033 A2** se revendică un procedeu pentru
producerea de adeziv pe bază de polisilicat, ce poate fi utilizat în lipirea obiectelor ceramice,
31 de piatră, beton etc) pentru clădiri, și pentru protecția împotriva coroziunii acestor obiecte.

33 Cererea de brevet **US 20140261074 A1** revendică un material antibacterian pe bază
de ciment Portland, ce poate fi utilizat în diferite tipuri de reconstrucții, și care utilizează ca
material antibacterian triclosanul.

35 Documentul de brevet **WO 1996015204 A1** revendică un procedeu de obținere a unei
formulări de lipire pe bază de adeziv epoxidic și un aditiv de umplere sub formă de particule
37 fine.

39 Documentul de brevet **US 3933936 A** revendică un adeziv de lipire pentru obiecte
metalice, ceramice, lemn pe bază de rășină pe bază de fenol-formaldehida (novolac sau un
41 resol obținut prin reacția formaldehidei cu un fenol monohidric sau dihidric) și o diaziridină
organică.

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

45 Pentru a respecta regulile și principiile restaurării și a materialelor cu toxicitate
scăzută, scopul acestei invenții este obținerea unui material de lipire cu proprietăți antimicro-
47 biene pentru restaurare artefacte pe suport ceramic aparținând patrimoniului cultural,
artefacte pe bază de argilă și alte materiale pe bază de silice.

RO 134122 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui nou tip de agent de lipire cu proprietăți antimicrobiene, concomitent cu proprietatea de a nu deteriora obiectul de patrimoniu, prin respectarea principiilor mai sus menționate. 1
3

Materialul de lipire pe bază de alcool polivinilic și hidroxiapatită cu proprietăți antimicrobiene, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană care este formată din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, și hidroxid de calciu în raport de 2:1...4/1, conținând 5...10% compoziție antimicrobiană. 5
7

Pentru obținerea materialului de lipire, materialul solid (sub formă de pulbere) în rapoarte de apatită de cobalt/hidroxid de calciu = 2/1...4/1 se mojarază până la obținerea unor particule cu dimensiuni sub $45 \mu\text{m}$ și se adaugă în adezivul polivinilic, în concentrații variabile între 5...10%. Amestecul obținut se omogenizează cu ajutorul unui agitator magnetic (650 rpm, 3 min). În prezenta cerere sunt prezentate rezultatele obținute pentru patru tipuri de agent de lipire: L1 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu = 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub $45 \mu\text{m}$, urmate de adăugarea în adezivul polivinilic și omogenizare, obținându-se o concentrație de 5% compoziție antimicrobiană; L2 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu = 3/1) până la obținerea de dimensiuni sub $45 \mu\text{m}$, urmate de adăugarea în adezivul polivinilic și omogenizare, obținându-se o concentrație de 10% compoziție antimicrobiană; L3 - obținută prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu = 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub $45 \mu\text{m}$, urmate de adăugarea în adezivul polivinilic și omogenizare, obținându-se o concentrație de 5% compoziție antimicrobiană; L4 - obținut prin mojararea repetată a materialului solid (în raport apatita de cobalt/hidroxid de calciu = 4/1) până la obținerea de dimensiuni sub $45 \mu\text{m}$, urmate de adăugarea în adezivul polivinilic și omogenizare, obținându-se o concentrație de 10% compoziție antimicrobiană. 9
11
13
15
17
19
21
23
25

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, neprezentând acțiune negativă asupra obiectelor de ceramică de patrimoniu. 27
29

Avantajul utilizării 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. În plus, proprietatea antimicrobiană a materialului este conferită de substanțe necostisitoare și ușor de sintetizat. Componenta antimicrobiană a materialului nu afectează puterea de lipire a materialului de lipire. 31
33
35
37
39
41

Se dau în continuare patru exemple de aplicare a invenției.

Soluția propusă a fost testată din punct antimicrobian prin testarea calitativă și cantitativă a activității antibacteriene, respectiv prin testarea calitativă a activității antifungice. 43

Pentru testarea calitativa a activității antibacteriene a fost utilizata metoda difuzimetrică adaptată, conform recomandărilor Clinical and Laborator/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 $1,5 \times 10^8$ 45
47

RO 134122 B1

1 UFC/ml. La suprafața mediului însămânțat s-a aplicat materialul de lipire. Valorile CMI
(concentrație minimă inhibitorie) a materialelor de lipire testate au fost determinate prin
3 metoda microdiluțiilor, utilizând suspensie microbiană de *Bacillus subtilis*, cu densitatea
standard, Mc Farland 0,5 respectiv 1. Screeningul activității antifungice a fost realizat prin
5 metoda difuzimetrică adaptată, utilizând (conform NCCLS Reference Method for Broth
Dilution Antifungal Susceptibility testing of Filamentous Fungi: approved Standard, 2012),
7 utilizând suspensie fungică de *Trichoderma viridae* T₀ 50, la o densitate sporală cuprinsă
între 0,4 x 10⁴ UFC/ml și 5 x 10⁴ UFC/ml.

9 De asemenea, impactul compoziției antimicrobiene asupra capacității de lipire a fost
determinat prin evaluarea rezistenței la rupere a unor epruvete lipite cu materialul propus,
11 conform standardului ASTM C674. Materialul de lipire a fost aplicat pe o suprafață de 1 cm².

Exemplul 1

13 În tabelul 1, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și antifungice
obținute în cazul materialului de lipire L1.

Tabelul 1

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungică
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	<i>T. viridae</i> (mm)
Material de lipire martor - fără agent antimicrobian	15	0,0625	11
Material de lipire cu agent antimicrobian - L1	18	0,0625	18,1

23 În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței la rupere a unor epruvete
25 realizate prin lipirea cu materialul L1, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul
polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obținut pentru proba martor - AP) și cu
27 epruvete martor, fără material de lipire.

Tabelul 2

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

Exemplul 2

35 În tabelul 3, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și antifungice
obținute în cazul materialului de lipire L2.

Tabelul 3

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungică
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	<i>T. viridae</i> (mm)
Material de lipire martor - fără agent antimicrobian	15	0,0625	11
Material de lipire cu agent antimicrobian - L2	19	0,0625	18,5

RO 134122 B1

În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței 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 obținut pentru proba martor - AP) și cu epruvete martor, fără material de lipire.

Tabelul 4

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

Exemplul 3

În tabelul 5, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și antifungice obținute în cazul materialului de lipire L3.

Tabelul 5

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungică
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	<i>T. viridae</i> (mm)
Material de lipire martor - fără agent antimicrobian	15	0,0625	11
Material de lipire cu agent antimicrobian - L3	17	0,0625	20,7

În tabelul 6 sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței 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 obținut pentru proba martor - AP) și cu epruvete martor, fără material de lipire.

Tabelul 6

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

Exemplul 4

În tabelul 7, sunt prezentate rezultatele testelor activității antibacteriene și antifungice obținute în cazul materialului de lipire L4.

Tabelul 7

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană (asupra <i>Bacillus subtilis</i>)		Activitate antifungică
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	<i>T. viridae</i> (mm)
Material de lipire martor - fără agent antimicrobian	15	0,0625	11
Material de lipire cu agent antimicrobian - L4	24	0,0156	19,5

RO 134122 B1

1 În tabelul 8 sunt prezentate rezultatele evaluării rezistenței la rupere a unor epruvete
3 realizate prin lipirea cu materialul L4, comparativ cu epruvete realizate prin lipire cu adezivul
polivinilic (valorile sunt normalizate la rezultatul obținut pentru proba martor - AP) și cu
epruvete martor, fără material de lipire.

5 *Tabelul 8*

7	Proba/agent de lipire	Rezistența la rupere
9	Martor/-	1,13
	Martor lipire/AP	1
	Proba 4/L4	1,03

RO 134122 B1

Revendicări

1. Material de lipire pe bază de alcool polivinilic și hidroxiapatită cu proprietăți antimicrobiene, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană care este formată din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, și hidroxid de calciu în raport de 2:1...4/1, conținând 5...10% compoziție antimicrobiană. 3 5 7
2. Material de lipire pe bază de alcool polivinilic și hidroxiapatită cu proprietăți antimicrobiene conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană formata din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, si hidroxid de calciu în raport de 3:1, conținând 5% compoziție antimicrobiană. 9 11
3. Material de lipire cu proprietăți antimicrobiene conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană formată din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, și hidroxid de calciu in raport de 3:1, conținând 10% compoziție antimicrobiană. 13 15 17
4. Material de lipire cu proprietăți antimicrobiene conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană formată din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, și hidroxid de calciu în raport de 4:1, conținând 5% compoziție antimicrobiană. 19 21
5. Material de lipire cu proprietăți antimicrobiene conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din adeziv polivinilic și compoziție antimicrobiană formată din structura de tipul hidroxiapatitei, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, în care calciul a fost parțial dizlocuit cu cobalt într-un raport $\text{Co}/\text{Ca} = 0,6$, și hidroxid de calciu în raport de 4:1, conținând 10% compoziție antimicrobiană. 23 25 27



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Inventții și Mărci
sub comanda nr. 538/2022