



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00263**

(22) Data de depozit: **18/05/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2022 BOPI nr. **11/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **NICULESCU MIHAELA DOINA,
ALEEA BARAJUL CUCUTENI NR. 8,
BL. M7A, SC. 2, ET. 1, AP. 25, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GAIDĂU CARMEN CORNELIA,
STR. ALEXANDRU PAPIU ILARIAN NR. 6,
BL. 42, SC. 2, AP. 53, ET. 6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PAUNESCU SIMONA MARIA, STR.MATEI
BASARAB, NR.104, BL.72, SC.1, ET.3,
AP.16, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CANIOLA IULIA MARIA, BD. THEODOR
PALLADY, NR.3, BL.X1, SC.C, ET.10,
AP.129, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **GELURI CU EFECT ADEZIV PENTRU RESTAURAREA
OBIECTELOR DE PATRIMONIU CU COMPONENTE
COLAGENICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor geluri cu efect adeziv pentru restaurarea obiectelor de patrimoniu. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: extragere a colagenului din piele de bovină sau pergament de ied la temperatura de 65...80°C, la un raport solid/lichid de 1:3, pH 3...5,5, timp de 3...6 h, într-o etapă sau în trei etape, urmate de amestecarea fracțiilor colectate după fiecare etapă, concentrare sub

vid la temperatura de 60...70°C, la un raport 5:1, filtrare și coagulare, rezultând geluri cu conținut de substanță uscată de 7...8%, o tărie de 700...900 g la testul Bloom și forță de adeziune de minim 150 g la testul compresie-relaxare-tensiune (CRT), în condiții standard.

Revendicări: 2



GELURI CU EFECT ADEZIV PENTRU RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU ORGANIC
 CU COMPONENTE COLAGENICE SI PROCEDEU DE REALIZAREA ACESTORA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
 Cerere de brevet de Invenție
 Nr. a 2021 0263
 Data depozit 18-05-2021

DESCRIERE

Inventia se refera la geluri proteice cu efect adeziv, destinat restaurarii obiectelor de patrimoniu organice, in care polipeptidele de colagen extrase din piele de mamifere reprezinta principalele componente active raspunzatoare de proprietatile adezive.

Activitatea de restaurare a obiectelor din colectiile inregistrate in patrimonial cultural trebuie sa se bazeze pe principiile restaurarii: 1) *Primum non nocere* ("in primul rand, sa nu faci rau" – lat.): se pastreaza in totalitate partile originale din obiect. Interventiile nu trebuie sa inlature, sa diminueze, sa falsifice parti ale obiectului; 2) Compatibilitatea materialelor: se folosesc materiale similare cu originalele sau care au proprietati fizico-mecanice cat mai apropiate; 3) Se utilizeaza materiale experimentate, testate in conditii controlate pentru determinarea incompatibilitatilor si efectelor secundare; 4) Se utilizează materiale reversibile, care pot fi indepartate ulterior; cele nereversibile se folosesc numai in situatii limita; 5) Lizibilitatea intervențiilor: toate interventiile asupra obiectului sa fie observabile prin examinare directa sau prin intermediul documentatiei; 6) Restaurarea se opreste unde incepe ipoteza: Nu se fac completari daca lipseste mai mult de 50% din original; 7) Evolutia stării obiectului se urmareste prin efectuarea de controale periodice, in conformitate cu Hotararea Guvernului nr. 1546/2003 cu privire la Norme de conservare si restaurare a bunurilor culturale mobile clasate. Mai mult decat atat, compozitiile de tratare a obiectelor de patrimoniu trebuie sa respecte si normele de sanatate in munca a personalului (fiind cunoscute afectiuni grave ale personalului care deserveste diverse muzee si biblioteci, datorita materialelor de sinteza utilizate ca fungicide, insecticide, solventi organici etc.).

Adezivii utilizati in conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu trebuie sa indeplineasca in mod riguros o serie de criterii foarte stricte: adezivul si metoda sa de aplicare nu trebuie sa modifice aspectul mediului sau al suportului; trebuie sa produca o legatura a carei rezistenta este adecvata tratamentului particular; sa se lipeasca bine de suprafata obiectului, totusi sa nu fie atat de puternic incat sa provoace daune suplimentare obiectului sau atat de slab incat sa puna in pericol obiectul; timpii de lucru ar trebui sa fie corespunzatori pentru tratamentul propus; proprietatile chimice si fizice ale adezivilor ar trebui luate in considerare pentru o anumită aplicatie (de exemplu, materialele cu vascozitate foarte mare vor forma legaturi mai puternice, dar pot necesita diluare sau alte metode pentru a spori penetrarea, in timp ce materialele cu vascozitate mica formeaza legaturi mai slabe, dar pot fi eficiente prin mai multe aplicari, ceea ce ar conduce si la interactiunea nedorita a obiectului de patrimoniu cu o mare cantitate de umiditate). Din aceasta perspectiva, sunt utilizati in mod curent sub denumirea de cleiuri, adezivii pe baza de colagen din oase, din piele de iepure, din vezica de sturioni etc., pentru consolidari, fixari, finisaje, in



conservarea si restaurarea obiectelor din colectiile patrimoniului cultural, conform recomandarilor din Cataloagele de Conservare ale Institutului American de Conservare (AIC).

Problema pe care o rezolva inventia este realizarea de produse adezive pentru restaurarea obiectelor de patrimoniu cultural si pentru industrii creative (arta contemporana, mobilier ecologic etc), pe baza de geluri colagenice extrase din resurse neconventionale, subproduse de piele semiprelucrata, clasate ca reziduuri, resurse accesibile, usor de prelucrat prin tehnici simple si eficiente. Pentru aplicarea noilor produse adezive, se estimeaza efecte cu impact socio-cultural si de mediu mare, in concordanta cu trendul ascendent al cerintelor pentru produse ecologice realizate in cadrul economiei circulare, compatibile cu obiectele carora li se adreseaza si care nu induc efecte secundare cu potential distructiv pentru componentele care se imbrina. De asemenea se estimeaza si efecte economice asociate, datorita faptului ca resursele secundare de colagen au valoare economica zero si conform prezentului brevet, nu se combina cu ale materiale purtatoare de valoare economica.

Este deja demonstrat ca extractele de colagen de diferite proveniente, se folosesc pentru realizarea adezivilor pentru lemn, in combinatie cu alte materiale: pulbere de celuloza de hartie, acid acrilic, bentonita, esteri, latex etc. pentru pardoseli, asa cum este prezentat in brevetul CN104312452(A), sau cu amidon, calcar macinat, alcool polivinilic, antispumanti, conservanti, antigel, pentru imbinari de placi din lemn, asa cum este descris in brevetul CN104845561(A).

De asemenea, s-au preparat adezivi din gelatina modificata cu rasina acrilica, conform descrierii din brevetul CN108251027(A), sau in combinatie cu chitosan, cazeina, anhidrida maleica, conform brevetului CN108570296(A), destinati ambalajelor alimentare.

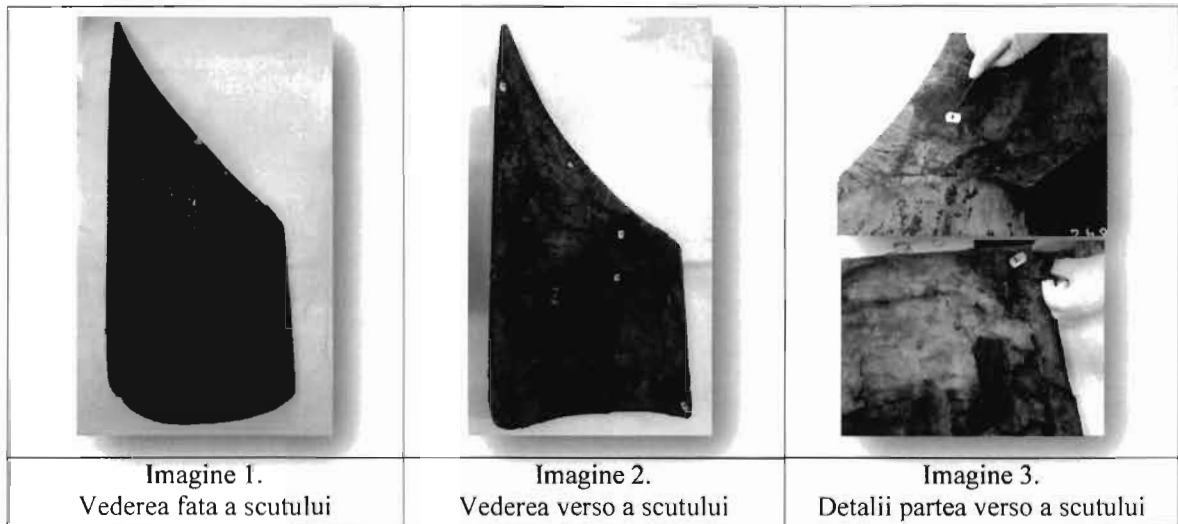
Brevete recente descriu diverse modele tehnice pentru prepararea solutiilor adezive de colagen, cum este brevetul CN211497440(U) care descrie un tanc de extractie a colagenului, alimentat direct cu piele congelata, sau brevetul CN209952878(U) care descrie o solutie tehnica pentru a preveni supra incalziri locale in masa de reactie si coacerea materialului adeziv.

Dezavantajele acestor metode constau in faptul ca transpunerea lor in practica implica fie combinatii de multe materiale, inclusiv materiale de sinteza chimica, cu manopere complexe si costurile asociate corespunzatoare, fie au dezavantajele folosirii unor echipamente complexe pentru extractie, care de asemenea necesita manevre multiple si consum energetic mare.

Prezenta inventie rezolva problema imbinarii dintre diferite elemente de piele, pergament si lemn ca suport, conform cerintelor de restaurare a diverse obiecte de patrimoniu, fie pentru conservarea unor parti ramase din obiecte de patrimoniu distruse in cea mai mare parte, dar care mai pot transmite un mesaj istoric sau artistic, fie pentru reconstituirea unor artefacte de patrimoniu, asa cum a survenit tema lansata de Laboratorul de Conservare-Restaurare al Muzeului Militar National "Regele Ferdinand I" pentru gasirea unui model tehnic de lipire a unor fragmente de pergament detasate de pe partea verso a obiectului de inventar cu titlul *Scut medieval transilvănean*



original sec. XV (fisa de restaurare nr. 5/2018), aflat intr-o stare avansata de degradare datorita distrugerii imbinarii dintre suportul de lemn si fragmentele de pergament de pe partea interioara, asa cum se prezinta in imaginile 1, 2 si 3.



In aceasta directie, s-au realizat experimente pentru obtinerea unor extracte de collagen cu proprietati adezive, folosind ca materie prima piele semiprelucrata de bovine si de ied, fara valoare de intrebuintare (subproduse), care au condus la obtinerea unor geluri avand valori ale caracteristicilor de textura mult mai ridicate fata de un martor, constand in clei de iepure granulat, produs comercial consacrat in domeniul artistic si in restaurarea obiectelor de patrimoniu.

Materia prima folosita, piele semiprelucrata de bovine si de ied, provine din declasarea unor semifabricate de piele, in timpul sortarilor intermediare intre operatiile de prelucrare. Declasarea din categoria semifabricatelor in categoria subproduselor este datorata in special, defectelor de suprafata ale pieilor, care devin vizibile doar dupa operatiile de prelucrare, preliminare tabacirii. Prin procesarea subproduselor de piele in conditii specifice de temperatura si pH, se pot obtine extracte de collagen cu diverse proprietati, inclusiv geluri cu proprietati adezive, daca se coreleaza conditiile de temperatura, pH si durata a proceselor.

Analizele de textura a gelurilor adezive obtinute conform inventiei, efectuate cu un analizor TEX'AN TOUCH 20N, au pus in evidenta taria gelurilor experimentale, prin forta exprimata in grame, necesara unei sonde de forma cilindrica, pentru comprimarea directa a gelurilor in conditii standard pentru testul Bloom. Valorile obtinute, 700 - 900 g, pentru gelurile experimentale sunt de peste 2,5 ori mai mari fata de ale martorului, la care s-a inregistrat valoarea de 284,3 g. Coeziunea gelurilor masurata prin testul de compresie-relaxare-tensiune (CRT), realizat in conditii standard, cu un senzor specific, care parcurge trei faze consecutive: o faza de compresie, care defineste consistenta, exprimata printr-o forta maxima exprimata in grame, urmată de o fază de relaxare libera, cand se evalueaza elasticitatea care este invers proportionala cu relaxarea masurata in

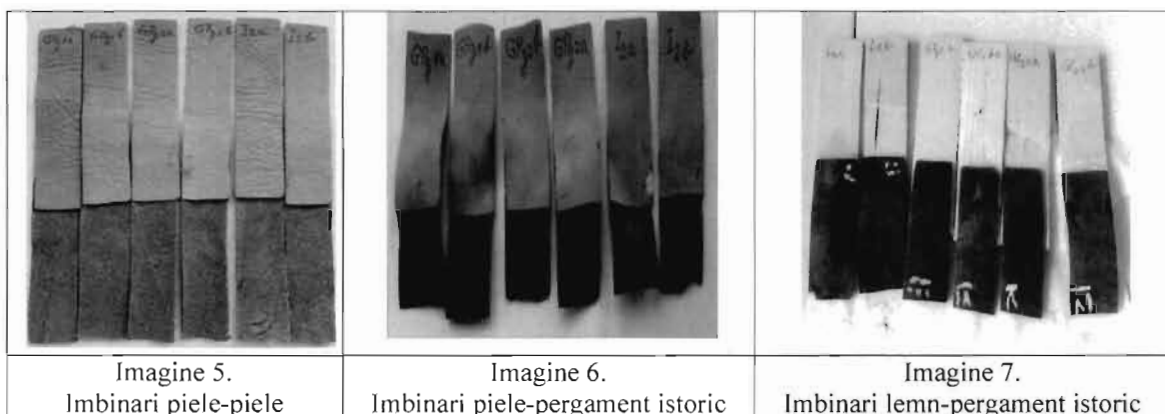


sonda, exprimata ca forta minima, in grame. Aceste teste au evidentiat faptul ca gelurile experimentale, cu valori ale fortei maxime de 5000 - 5160 g, prezinta o coeziune de peste 2,5 ori mai mare decat a matorului, la care forta maxima masurata a fost de 1880,5 g, iar forta de adeziune cu valori de 150 – 170 g, este de peste 4 ori mai mare decat a matorului la care forta de adeziune inregistrata este de 37,2 g.

Gelurile proteice cu un continut de 7-8% substanta uscata (Imagine 4), au fost testate comparativ cu un martor, respectiv cleiul de iepure dizolvat 1:10 in apa distilata, conform recomandarilor produsului comercial, pentru realizarea de imbinari intre materiale colagenice si imbinari ale acestora cu elemente din lemn, de tipul celor prezentate in imaginile 5, 6, 7.



Imagine 4. Geluri adezive obtinute din subproduse de piele



Imagine 5.
Imbinari piele-piele

Imagine 6.
Imbinari piele-pergament istoric

Imagine 7.
Imbinari lemn-pergament istoric

In general, analize specifice din punct de vedere al rezistentei imbinarilor lipite (Tabel 1), demonstreaza ca eficacitatea gelurilor adezive experimentale este similara cu a cleiului de iepure, folosit ca martor, acesta fiind un adeziv consacrat in restaurarea/conservarea obiectelor de arta.

Tabel 1. Rezistenta la desprindere a imbinarilor piele-piele (Imagine 5)

Nr. crt.	Caracteristici, UM	Cod proba/ Valori determinate		
		Clei iepure	Gelatina bovina	Gelatina de ied
1	Rezistenta la desprindere, N/mm	a – 0,26 b – 0,32 media: 0,29	a – 0,44 b – 0,71 media: 0,58	a – 0,85 b – 0,97 media: 0,91



Handwritten signature or initials.

In mod particular, rezistentele la forfecare a imbinarilor prin lipire cu gelurile experimentale extrase din piele bovina si din piele de ied au valori comparabile cu imbinarile prin lipire cu cleiul de iepure ales ca martor, iar rezistentele la desprindere sunt foarte bune pentru imbinarile prin lipire cu gelul extras din piele de ied, comparabile cu cele pentru martor, cleiul de iepure. De asemenea, s-a constatat ca in cazul imbinarilor de piele bovina, gelurile adezive extrase din piele de bovina si de ied au asigurat lipiri mai compacte si mai uniforme in comparatie cu cleiul de iepure, care desi conduce la valori ale rezistentei la desprindere, nesemnificativ mai mari decat ale gelurilor experimentale, nu au generat lipiri uniforme, astfel incat, la finalul testelor s-au inregistrat zone cu desprinderi, ceea ce in cazul gelurilor adezive extrase din piele de bovine si pergament de ied, nu s-a observat.

Avantajele evidentiata de realizare si testarea unor geluri de collagen cu proprietati adezive sunt urmatoarele:

- se pot produce in tara, la un pret de productie mai scazut decat adezivii consacratii pentru restaurarea obiectelor de patrimoniu, datorita materiei prime fara valoare economica (subproduse), care ar conduce la reducerea sau chiar evitarea importurilor de produse similare;

- procesul de realizare este simplu, se desfasoara in vase de reactie comune, fara materiale auxiliare nocive si respecta principiile economiei circulare;

- respecta normele ce se impun produselor utilizate in activitatea de restaurare a patrimoniului cultural;

- nu prezinta potential generator de radicali liberi foarte daunatori obiectelor de patrimoniu cu suport colagenic;

- elimina folosirea unor materiale chimice de sinteza, nocive pentru lucatorii din depozitele muzeale;

- asigura o eficacitate tehnica si ecologica a operatiilor de restaurare;

In continuare se dau doua exemple de realizare a inventiei privind obtinerea de geluri adezive:

Exemplul 1

Se extrage gelatina din subproduse de piele bovina netabacita in stare decalcificata si piclata, care se toaca si se disperseaza in apa cu temperatura de 65...80°C la un raport solid/lichid de 1:3, se regleaza pH-ul dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic, se agita continuu la temperatura reglata in intervalul 65...80°C, timp de 3...6 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, dupa care masa de reactie calda se filtreaza cantitativ si se raceste forat la 4...6°C timp de 16...24 ore, iar dupa coagulare se detaseaza si se indeparteaza stratul neomogen de la baza si se colecteaza gelul cu aspect omogen, care se conserva prin uscare in strat subtire intr-un uscator cu exhaustare si final se macina pentru a facilita rehidratarea ulterioara. Gelul obtinut are taria de 700...800 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 150 g la testul CRT.



Exemplul 2

Se extrage gelatina din subproduse de pergament de ied hidratat, care se toaca si se disperseaza cu temperatura de 65...80°C la un raport solid/lichid de 1:3, parcurgand trei etape de extractie dupa cum urmeaza:

- reglarea pH-ului dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic si agitarea continuu la temperatura reglata in intervalul 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,0 la fiecare ora, dupa care se decanteaza dispersia din care se colecteaza prin filtrare cantitativa si se pastreaza 2/3 din fractia lichida;

- dozarea peste dispersia ramasa a unui volum de apa de 65...80°C, egal cu volumul de filtrat colectat anterior, se reia reglarea pH-ului dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic si agitarea continuu la temperatura reglata in intervalul 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, dupa care se decanteaza dispersia din care se colecteaza prin filtrare cantitativa si se pastreaza 2/3 din fractia lichida;

- dozarea peste dispersia ramasa a unui volum de apa de 65...80°C, egal cu volumul de filtrat colectat anterior, se reia reglarea pH-ului dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic si agitarea continuu la temperatura reglata in intervalul 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, dupa care se decanteaza dispersia, se colecteaza fractia lichida prin filtrare cantitativa si se amesteca impreuna cu cele doua fractii colectate din treptele anterioare, se concentreaza sub vid la temperatura de 60-70°C, la un raport 5:1, dupa care se raceste fortat la 4...6 °C timp de 16...24 ore, iar dupa coagulare se detaseaza si se indeparteaza stratul neomogen de la baza colectandu-se gelul cu aspect omogen, care se conserva prin uscare in strat subtire intr-un uscator cu exhaustare si apoi se macina pentru a facilita rehidratarea ulterioara. Gelul obtinut are taria de 800...900 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 170 g la testul CRT, in conditii standard.



GELURI CU EFECT ADEZIV PENTRU RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU
CU COMPONENTE COLAGENICE SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a unor geluri adezive din colagen, **caracterizat prin aceea ca**, subprodusele de piele semiprelucrata, netabacita, de bovina sau de ied, se tocata si se disperseaza in apa cu temperatura de 65...80°C la un raport solid/lichid de 1:3, se regleaza pH-ul dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic, se agita continuu la temperatura de 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, apoi:

- daca se foloseste piele de bovine, se mai agita la temperatura de 65...80°C inca 2 ore, dupa care masa de reactie calda se filtreaza cantitativ si se raceste forat apoi se mentine la 4...6°C timp de 16...24 ore pentru coagulare, se indeparteaza stratul neomogen de la baza, obtinandu-se un gel cu 7-8% substanta uscata, care in conditii standard, are taria de 700...800 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 150 g la testul CRT si se poate conserva prin uscare;

- sau, daca se foloseste pergament de ied, se decanteaza dispersia, din care se colecteaza prin filtrare cantitativa si se pastreaza 2/3 din fractia lichida apoi se trece in etapa a doua in care, se dozeaza peste sediment si 1/3 din fractia lichida, un volum de apa cu temperatura de 65...80°C, egal cu volumul de filtrat colectat si pastrat, se regleaza pH-ul dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic si se agita continuu la temperatura de 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, se decanteaza noua dispersie din care se colecteaza prin filtrare cantitativa si se pastreaza 2/3 din fractia lichida, dupa care se trece in etapa a treia in care, se dozeaza peste dispersia ramasa un volum de apa cu temperatura de 65...80°C, egal cu volumul de filtrat colectat dupa filtrarea anterioara, se regleaza pH-ul dispersiei in intervalul 3,0...5,5 cu solutie 25% acid formic si se agita continuu la temperatura de 65...80°C, timp de 1...4 ore cu verificare/reglare pH = 3,0...5,5 la fiecare ora, dupa care se decanteaza dispersia, se colecteaza toata fractia lichida prin filtrare cantitativa si se amesteca impreuna cu cele doua fractii colectate anterior, se concentreaza sub vid la temperatura de 60-70°C, la un raport 5:1, dupa care se raceste forat la 4...6°C timp de 16...24 ore pentru coagulare, se indeparteaza stratul neomogen de la baza, obtinandu-se un gel cu 7-8% substanta uscata, care in conditii standard, are taria de 800...900 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 170 g la testul CRT si se poate conserva prin uscare;

2. Geluri adezive pentru utilizarea in restaurarea obiectelor de patrimoniu cu componente pe baza de colagen, obtinute conform procedului descris in revendicarea 1, **caracterizate prin aceea ca**, au un continut de 7-8% substanta uscata, se pot conserva pe termen indelungat prin uscare si daca sunt obtine din piele de bovina, au taria de 700...800 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 150 g la testul CRT, in conditii standard, sau daca sunt obtinute din piele de ied, au taria de 800...900 g la testul Bloom si forta de adeziune de min. 170 g la testul CRT, in conditii standard.

