



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00843**

(22) Data de depozit: **16.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.11.2014** BOPI nr. **11/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2012 BOPI nr. **3/2012**

(73) Titular:
• **MITROPOLIA MOLDOVEI ȘI BUCOVINEI -
CENTRUL MITROPOLITAN DE
CERCETĂRI T.A.B.O.R., STR.CLOȘCA
NR.9, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **GEBA MARIA,
PIAȚA ȘTEFAN CEL MARE ȘI SFÂNT NR.1,
IAȘI, IS, RO;**

• **ONISCU CORNELIU, STR.SF.LAZĂR
NR.1, BL.GHICA VODĂ NR.1, SC.1B, ET.2,
AP.7, IAȘI, IS, RO;**
• **VORNICU NICOLETA, STR.PĂCUREȚI
NR.17 A, IAȘI, IS, RO;**
• **BIBIRE CRISTINA, STR.PĂCUREȚI
NR.17, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
KR 790001389; US 5518902

(54) **COMPOZIȚIE DESTINATĂ CONSERVĂRII DOCUMENTELOR
VECHI PE SUPT DE HÂRTIE**



1 Invenția se referă la o compoziție pe bază de pululan și agenți antifungici, pentru conser-
varea documentelor vechi pe suport de hârtie.

3 În timp, hârtia este supusă unui proces ireversibil de îmbătrânire, care constă în destruc-
ția lanțului macromolecular de celuloză. Asemenea modificări se manifestă spontan, sub acți-
5 unea unor factori externi sau interni și destrucțiile pot fi reale (ireversibile) când se realizează
scindarea efectivă a catenelor macromoleculare, dar acestea pot lua adesea forme potențiale,
7 fără scindarea lanțurilor celulozice, dar conferind sensibilizare sporită în raport cu acțiunea
factorilor fizico- chimici. Îmbătrânirea hârtiei este influențată de condițiile de mediu și se
9 manifestă prin schimbări ale proprietăților mecanice, chimice și optice, în funcție de timp; hârtia
devine fragilă și se îngălbenește (gradul de alb scade). Termenul de îmbătrânire a hârtiei se
11 referă la deteriorarea rezistenței mecanice, a stabilității chimice și a caracteristicilor optice ale
hârtiei. Îmbătrânirea hârtiei este datorată unor cauze endogene și exogene, cum ar fi compoziția
13 fibroasă inadecvată (pastă mecanică) sau condițiile tehnologice nefavorabile de fabricare a
hârtiei; influențele induse de procesul de scriere (cerneluri), tipărire (cerneluri tipografice) și, în
15 general, de utilizarea hârtiei; acțiunea luminii, a temperaturii, a umidității, prezența contaminanților
(SO₂, NO_x, O₃) din aerul atmosferic și factorii biotici. Durata de viață a hârtiei este descrisă
17 de noțiunile de durabilitate și permanență. Permanența hârtiei reprezintă capacitatea acesteia
de a rămâne chimic și fizic stabilă în timpul unor lungi perioade. Conceptul complementar per-
19 manenței, în încercarea de a defini rezistența la manipulare a hârtiei, este durabilitatea, definită
de norma TAPPI, ca fiind „gradul în care hârtia își menține calitățile sale originale, în condiții de
21 utilizare continuă”. Durabilitatea reprezintă capacitatea materialului fibros de a rezista acțiunii
factorilor interni și externi, în timpul unei depozitări îndelungate sau a unei exploatări continue.

23 Îmbătrânirea hârtiei a devenit o problemă majoră de studiu pentru conservatorii și
restauratorii din muzee, biblioteci, arhive și așezăminte ecleziastice. Într-un context mai larg,
25 este o preocupare îndelungată pentru factorii implicați în fabricarea hârtiei, tipărire, editare și
marketing, pentru instituții de învățământ și cercetare, pentru ca prin adoptarea celor mai
27 potrivite recomandări și standarde, să fie determinate tipurile de hârtie și modalitățile de utilizare
pentru aplicații particulare și să se stabilească criterii științifice de evaluare și de depozitare a
29 patrimoniului cultural papetar.

31 Se cunosc procedee de conservare a documentelor pe suport de hârtie, bazate pe utili-
zarea de straturi protectoare formate pe bază de polimeri naturali precum derivații celulozici,
33 de tipul carboximetilceluloză, metilceluloză, etilceluloză, polimeri sintetici precum derivații poli-
acrilici, derivații stiren-acrilici etc. Acești derivați permit obținerea de pelicule rezistente la îmbă-
trânire, permițând creșterea rezistenței la tracțiune, îndoiri și la unele atacuri chimice, dar nu pot
35 blocă accesul oxigenului din aer, care în prezența luminii și a surselor de căldură, produce un
efect de degradare mecanică, însoțit și de reducerea gradului de alb. De asemenea, în
37 concentrații mai mari (peste 1,5...2%) derivații acrilici și celulozici produc fenomenul de gela-
tizare a soluțiilor ceea ce influențează negativ procesul de aplicare, împiedicând obținerea unei
39 pelicule uniforme pe toată suprafața supusă procesului de protejare, aceste aspecte fiind
analizate de Lienardy A., van Domme P., în *“Manuel de conservation et de restauration du
41 papier”*, Bruxelles, 1989; Hey, M., în *“Conservation of books and documents in plastics and
resine composition”*, Royal Society of chemistry, 1995; Morison, E. S., în *“Aqueous adhesives
43 for paper conservation”*, ICCM Bulletin 6(1), 1980, pp. 5-58.

45 Stadiul tehnicii evidențiază utilizarea unui alt polizaharid, pululanul, care poate fi folosit
pentru realizarea unor filme protectoare pentru hârtia utilizată în diferite domenii. Astfel, brevetul
47 **KR 790001389** se referă la un material de acoperire a hârtiei, constituit dintr-o soluție apoasă
de pululan, caolin și copolimer butadien-stiren, care, prin aplicare, permite obținerea unei hârtii

RO 127206 B1

cu 77,5% strălucire. De asemenea, brevetul US 5518902 se referă la un produs cu conținut ridicat de pululan, având o greutate moleculară mai mică de 250000, obținut prin cultivarea continuă a unui microorganism capabil să producă pululan într-un mediu conținând 0...20 părți g/v zaharidă, cu controlul permanent al viscozității mediului de cultură. Produsul obținut poate fi folosit în multe domenii, între care prelucrarea hârtiei utilizate în scopuri alimentare sau farmaceutice sau la obținerea țigaretelor.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în îmbunătățirea rezistenței la îmbătrânire, simultan cu creșterea rezistenței la acțiunea bacteriilor și a fungilor în procesul de conservare a documentelor vechi pe suport de hârtie.

Compoziția destinată conservării documentelor vechi pe suport de hârtie, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituită din 0,5...4% pululan, 0,1...0,3% amestec antiseptic, constituit din nipagin și nipasol, în raport greutate de 3...1, 0,8...2% salicilanilidă, 93...96% apă dedurizată, ca agent de reglare a pH-ului și 0,2...0,5 % trietanolamină.

Compoziția conform invenției asigură, pe lângă formarea unei pelicule pe suprafața documentelor de pe suportul de hârtie, rezistență la penetrarea oxigenului din aer și o rezistență la atacul fungic, prin prezența agenților antifungici din compoziție. Prin aplicarea compoziției conform invenției, se obține avantajul unor pelicule rezistente la penetrarea oxigenului, mărind astfel perioada de conservare a documentelor pe suport papetar. Totodată, posibilitatea îndepărtării peliculelor de polimer asigură reversibilitatea tratamentelor aplicate, o condiție impusă ca principiu în domeniul conservării și al restaurării. De asemenea, compoziția nu este toxică și nu generează efecte secundare, la aplicarea prin pensulare.

Conform cercetărilor efectuate în cazul pululanului, un polizaharid obținut prin biosinteză, s-au obținut rezultate favorabile din punct de vedere al caracteristicilor de rezistență mecanică a hârtiei, fără o reducere a stabilității optice. Pululanul are pH-ul=5...7, se dizolvă ușor în apă rece, formând o soluție vâscoasă, care nu se gelatinizează. Caracteristicile sale, superioare altor polizaharide, dovedesc faptul că acesta este un excelent adeziv, stabilizator de viscozitate, agent de acoperire cu aplicații în industriile alimentară, farmaceutică, formând pelicule impermeabile la oxigen. Ca agent de acoperire, formează un film transparent, incolor, solubil în apă, cu o permeabilitate scăzută față de gaze, prevenind fenomenele de oxidare. Aceste caracteristici, care satisfac principiile compatibilității, reversibilității și ale stabilității, îl recomandă ca adeziv, consolidant, material de înclieiere, fixativ și material de acoperire (protecție), în procesele de conservare-restaurare ale documentelor vechi pe suport de hârtie.

Asocierea pululanului cu agenți antifungici și antibacterieni asigură, totodată, o bună rezistență față de acțiunea distructivă a fungilor și bacteriilor care se pot regăsi în mediile de depozitare sau de expunere a documentelor vechi.

Se prezintă, în continuare, un exemplu nelimitativ de realizare a invenției.

Exemplu. Un balon de 1 l, prevăzut cu agitator, se montează pe baie de apă, după care se adaugă în balon 481 g apă, peste care se introduc, în porțiuni, sub agitare, 7,5 g pululan. După adăugarea întregii cantități de pululan, se continuă agitarea și se ridică treptat temperatura din baie la 55...60°C, timp de 35...40 min. Se menține această temperatură timp de 1,5...2 h, după care se adaugă 8 g salicilanilidă și se agită încă 25...30 min. Soluția obținută se răcește la 35...40°C și se adaugă, sub agitare, 0,75 g nipagin (ester metilic al oxidului 4-hidroxibezoiic), 0,25 g nipasol (n-propilic al oxidului 4-hidroxibezoiic) și 2,5 g trietanolamină.

Soluția obținută se răcește la 20°C și se titrează cu soluție 0,1 N de trietanolamină până la un pH de 7,8...8,2. Se obține o soluție cu viscozitate medie.

Soluția rezultată se aplică în condiții normale, prin pensularea documentului pe suport de hârtie, iar după uscare, se formează pelicula protectoare, cu rezistența mecanică înscrisă în normele existente.

RO 127206 B1

1 Testele efectuate au arătat că respectiva compoziție pe bază de pululan crește
 2 rezistența la tracțiune. Numărul de duble îndoiri se mărește față de utilizarea altor eteri
 3 celulozici, fără o reducere semnificativă a gradului de alb. Similar eterilor celulozici, se
 4 apreciază că pululanul are rol de stabilizare și de protejare a documentelor vechi pe suport de
 5 hârtie. De asemenea, la utilizarea pululanului ca agent de conservare, prin acoperirea
 6 documentelor vechi pe suport de hârtie cu pelicule protectoare, se obține o stabilitate crescută
 7 la acțiunea factorilor externi de degradare, permanență și durabilitate.

8 Caracteristicile acoperirilor pe bază de pululan sunt prezentate comparativ în tabelele
 9 1...3 care urmează.

Tabelul 1

11 *Rezistența la tracțiune a hârtiei acoperite cu diferiți polimeri, supusă îmbătrânirii accelerate,
 în funcție de durata tratamentului*

Natura polimerului de acoperire	Rezistența la tracțiune (kN/m), după tratamentul					
	Termic uscat		Termic umed		UV	
	Durata tratamentului, ore					
	0	72	0	72	0	72
(P) Pululan	5,1	3,95	5,1	3,9	5,1	4,25
(MC) Metilceluloză	4,3	3,25	4,8	3,3	4,3	2,8
(CMC) Carboximetil celuloză	5,0	4,1	5,0	4,05	5,0	3,9
(Mo) Hârtie	3,15	3,05	3,15	3,0	3,15	2,9

Tabelul 2

29 *Rezistența la duble îndoiri a hârtiei acoperite cu diferiți polimeri, supusă îmbătrânirii
 30 accelerate, în funcție de durata tratamentului*

Natura polimerului de acoperire	Numărul de duble îndoiri, după tratamentul					
	Termic uscat		Termic umed		UV	
	Durata tratamentului, ore					
	0	72	0	72	0	72
(P) Pululan	159,5	36	159,5	35	159,5	33
(MB) Metilceluloză	76,5	46,5	76,5	44,5	76,5	42
(CB) Carboximetil celuloză	169	32,5	169	31,5	169	29,5
(Mo) Hârtie	8,5	6,5	8,5	7,5	8,5	75

Variația gradului de alb al hârtiei, în funcție de durata îmbătrânirii accelerate

Natura polimerului de acoperire	Durata tratamentului (ore)											
	0			24			48			72		
	Natura tratamentului											
	Ter-mic uscat	Ter-mic umed	UV	Ter-mic uscat	Ter-mic umed	UV	Ter-mic uscat	Ter-mic umed	UV	Ter-mic uscat	Ter-mic umed	UV
(P) Pululan	81,25	81,25	81,25	80,82	80,38	79,54	79,92	79,58	78,05	79,22	79,04	77,56
(MC) Metil-celuloză	81,12	81,12	81,12	80,55	79,9	79,88	80,03	79,23	79,32	79,4	78,7	78,99
(CMC) Carboxi-metilceluloză	80,97	80,97	80,97	80,12	79,54	79,45	79,35	78,98	79,02	78,98	78,54	78,58
(Mo) Hârtie	81,68	81,68	81,68	81,24	80,78	80,56	80,88	80,02	79,9	80,3	79,35	79,29

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

RO 127206 B1

1

Revendicare

3

Compoziție destinată conservării documentelor vechi pe suport de hârtie, pe bază de pululan și agenți antifungici, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 0,5...4% pululan, 0,1...0,3% amestec antiseptic, constituit din nipagin și nipasol, în raport greutate de 3...1, 0,8...2% salicilanilidă, 93...96% apă dedurizată și 0,2...0,5% trietanolamină.

5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 757/2014