



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01398**

(22) Data de depozit: **23.12.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2013** BOPI nr. **7/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**29.06.2012** BOPI nr. **6/2012**

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

(72) Inventatori:  
• **VORNICU NICOLETA, STR.PĂCUREȚI  
NR.17 A, IAȘI, IS, RO;**

• **ONISCU CORNELIU, STR.SF.LAZĂR  
NR.1, BL.GHICA VODĂ NR.1, SC.1B, ET.2,  
AP.7, IAȘI, IS, RO;**  
• **BIBIRE CRISTINA, STR.PĂCUREȚI  
NR.17, IAȘI, IS, RO;**  
• **DIACONESCU RODICA, STR.SĂRĂRIE  
NR.18, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 91095; EP 0413909 B1**

(54) **COMPOZIȚIE PENTRU CONSERVAREA OBIECTELOR DE  
PATRIMONIU PE SUPORT DE LEMN POLICROM ȘI PIELE**



# RO 127466 B1

1 Inventția se referă la o compoziție de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport  
de lemn policrom, pe bază de acizi fenoxi/clorfenoxi-1,2,4 triazolil-acetici.

3 Principala cauză a degradării obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn policrom  
și pe suport de piele o constituie atacul microorganismelor care se găsesc pe aceste tipuri  
5 de suporturi organice, mediul și condițiile prielnice unei dezvoltări rapide generând  
degradarea în profunzime a acestor obiecte, se arată de către G. Caneva, M. P. Nugari, O.  
7 Salvadori, în *Biology in the conservation of works of art*, ed. ICCROM, Roma, 1991.

9 Se cunosc procedee de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn de  
stejar, brad, pin, tei, bazate pe utilizarea unor soluții ce conțin 0,2...3% produse cu acțiune  
antifungică precum deltametrin dizolvat în apă (soluția K'OTEK), permetrin dizolvat în apă  
11 distilată (soluția Sandolin Base), 3-iodo-2-propil-butil-carbamat dizolvat în apă distilată  
(soluția Woodgard) și amestecul format din săruri cuaternare de amoniu, octilamina,  
13 propilenglicol, nitrat de cupru dizolvat în apă (soluția Pentol). care se aplică prin pensulare  
sau pulverizare în 3-4 reprize, care au fost descrise de B. Chai, X. Qian, S. Cao, H. Liu, G.  
15 Song, în *Synthesis and insecticidal activity of 1,2,4-triazole derivatives*, Institute of Pesticides  
and Pharmaceuticals, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road,  
17 Shanghai, China, 2004; L. Xu, KJiao, S. Zhang, S. Kuang, în *Synthesis and biological  
activities of novel triazole compounds containing N,N-dialkyldithiocarbamate*, Bulletin Korean  
19 Chemystri Society, 12, 23, 1699, 2002; D. J. Diekema, S. A. Messer, R. J. Messer, R. J.  
Hollis, R. N. Jones, "Activities of Caspofungin, Itraconazole, Posaconazole, Ravuconazole",  
21 "Voriconazole and Amphoericin B against 448 Recent Clinical isolates of filamentous fungi",  
*Microbiology*, 141, 73, 2003; STAS 8022/1991 Lemn. Determinarea eficacității antiseptizării  
23 împotriva mucegăirii. Aceste procedee prezintă dezavantajul că necesită un tratament  
repetat pentru a realiza sterilizarea chimică cu randamente de 97...98%, tratamentele sunt  
25 scumpe, costul soluțiilor utilizate fiind foarte mare.

27 Se cunosc de asemenea procedee de conservare a obiectelor de patrimoniu pe  
suport de piele și pergament, bazate pe utilizarea de soluții apoase ce conțin 1...5% compuși  
chimici cu acțiune antifungică, cum ar fi tolnaftat (soluția Tinactin 1%), 2-izopropil-5-metil-  
29 fenol (soluție Timol 5%) propionate de calciu (soluția Propionat Ca 3%) aplicate prin  
pensulare. Procedeele descrise de R. J. Gettens, G. L. Stout, *A rapid method to demonstrate  
31 and evaluate microbial activity*, *Studies in Conservation*, vol. 35, nr. 3, pag. 137, 1988; R.  
Reed, *Ancient Skins, Parchments and Leathers*, London, 1972; C.Sorlini, L'azione degli  
33 agenti microbiologici sulle opere d'arte, ENAIP, Ed. del Laboratorio, Botticino, Brescia,48,  
2003, Z. Wang, *Synthesis and Biological Activities of 2-Substituted-5-(2-Pyridyl)-2,3-dihydro-  
35 1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazoles*, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 40, 1, 125-  
126(2), 2004, produc o sterilizare cu randament de 96...97% abia după 4 sau chiar 5  
37 tratamente. Aceste procedee prezintă dezavantajul unui mare număr de tratări pentru a  
realiza o sterilizare acceptabilă, dar nefiind totală, necesită, la perioade scurte, noi  
39 tratamente, ceea ce duce la prețuri mari pentru procesul de conservare a obiectelor de  
patrimoniu pe suport de piele și pergamente.

41 În literatura de specialitate, sunt descrise numeroase compoziții pentru conservarea  
lemnului. Astfel, **RO 91095** se referă la o compoziție lichidă de 1-[2-(2,4-diclorfenil)-1,3-  
43 dioxolan-2-il-metil]-1,H-1,2,4-triazol într-un solvent selectat dintre 2-butoxietanol, acid butil-2-  
hidroxiacetic sau un ester al acestuia și un agent tensioactiv. De asemenea, **EP 0413909**  
45 descrie o compoziție pentru conservarea lemnului și obiectelor de lemn, utilizând un  
amestec de 1-[[2-(2,4-diclorfenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1,H-1,2,4-triazol, un  
47 insecticid și un amestec de solvenți organici, de preferat, alifatici sau conținând grupări  
hidroxil sau ester sau eter.

# RO 127466 B1

Așa cum se arată și de C. Oniscu, N. Vornicu, C. Bibire, "The Study of the Biocid Action of the Triazolic Derivates in Conservation of the Tissue Oil Paintings", <i>Roumanian Biotechnological Letters</i> , Ed. ILEX, 4, pp. 347-354, 1999, în ciuda numeroaselor posibilități descrise în literatură, pentru conservarea lemnului, nu s-a reușit, până în prezent, găsirea unei soluții care să asigure îndepărtarea totală a ciupercilor xilofage printr-un singur tratament prin pulverizare sau pensulare.	1 3 5
Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în îmbunătățirea capacității de îndepărtare a contaminanților și de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn sau de piele.	7 9
Compoziția de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn policrom și piele, pe bază de derivați triazolici, conform invenției, înlătură dezavantajele compozițiilor cunoscute prin aceea că este constituită dintr-o soluție de acid fenoxi- sau clorfenoxi-1,2,4-triazolil-1-il-acetic dizolvat, în concentrație de $2 \cdot 10^{-4}$ ...4%, într-un solvent organic, selectat dintre alcool metilic, etilic propilic, dimetilformamidă, etilenglicol, propilenglicol, de preferat, în alcool etilic, în concentrație de $2 \cdot 10^{-4}$ ... $2 \cdot 10^{-1}$ %, prin aplicarea căreia se produce o aseptizare totală, la un singur tratament.	11 13 15
Tratamentul utilizând compoziția conform invenției este lipsit de toxicitate și asigură conservarea totală a suportului tratat, rezistența la un nou atac fungic pe o perioadă lungă de timp, costuri reduse la aplicarea tratamentelor.	17 19
Prin utilizarea compușilor fenoxi/clorfenoxi-triazolil-acetici, se asigură distrugerea totală a culturilor fungice cu eficiență tehnică, economică și calitativă, dublată de lipsa de toxicitate a procedurii utilizat și de conservarea în totalitate a obiectului de patrimoniu.	21
Soluția conform invenției este economică, ușor de implementat, asigură reproductibilitate și eficiență maximă a procesului de distrugere a fungilor care generează degradarea obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn de brad, pin, tei etc., piele, pergament.	23 25
Invenția prezintă următoarele avantaje:	27
- asigură un înalt grad de sterilizare a culturilor fungice;	
- asigură o rezistență mare a obiectelor tratate la un nou atac fungic, pe o perioadă lungă de timp;	29
- reduce costurile tratamentelor;	31
- lipsa fenomenului de toxicitate;	
- conservă calitățile obiectele supuse tratamentelor antifungice.	33
Scurtă prezentare a figurilor:	
- fig. 1, lemn de brad (1) și pin (2) tratat cu biocid;	35
- fig. 2, strat policrom tratat cu derivați triazolici;	
- fig. 3, piele de bovină tratată cu biocid.	37
Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.	
<b>Exemplul 1.</b> În prima etapă, se obțin compozițiile cu biocid prin dizolvarea a 2 g de biocid de tip acid 1-fenoxi-1(1,2,4-triazol-il)-acetic, acid-(2-clorfenoxi)-1(1,2,4-triazol-il)-acetic, acid-(4-clorfenoxi)-(1,2,4-triazol-1-il)-acetic în 98 g de alcool etilic de 96%, astfel încât să rezulte soluții cu concentrații de 2%. Din aceste soluții, prin diluție, se obțin concentrațiile dorite în tratamentele ce se vor realiza.	39 41 43
În etapa a doua, se selectează compusul cu activitatea cea mai mare asupra tipurilor de tulpini fungice care produc degradarea obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn, piele, pergament. Pentru aceasta, se cultivă, pe un mediu de cultură de tip Sabouraud, în care s-a introdus și soluția de biocid, tulpini fungice pure, care se regăsesc și în microflora fungică care generează degradarea obiectelor de patrimoniu, urmărindu-se dezvoltarea fungilor prin	45 47

# RO 127466 B1

1 metode microscopice și fotografice. Rezultatele obținute, pentru cei trei compuși, sunt redate  
 2 în tabelele de mai jos, iar pe baza acestora, s-a selectat agentul biocid cel mai activ, care  
 3 este acidul 1-(4-clorfenoxi)-1-(1,2,4-triazol-1 -il)-acetic.

Tabelul 1

Variația creșterii fungilor în prezența acidului 1-fenoxi-1-(1,2,4-triazol-il) acetic

Concentrația agentului biotic/ Tipul tulpinilor	Număr de colonii dezvoltate					
	Martor 0%	0,0002 %	0,0004 %	0,001 %	0,02 %	0,2 %
<i>Aspergillus ustus</i>	63	22	21	13	5	2
<i>Aspergillus flavus</i>	61	21	19	14	6	2
<i>Aspergillus niger</i>	63	24	18	12	5	-
<i>Aspergillus penicilloides</i>	62	21	17	11	5	1
<i>Penicillium chrysogenum</i>	56	27	18	13	6	2
<i>Penicillium funiculosum</i>	58	18	9	6	2	-
<i>Penicillium frequentans</i>	56	23	13	9	4	2
<i>Cladosporium herbarum</i>	49	29	15	11	4	1
<i>Cladosporium cladasporoides</i>	51	20	11	9	6	2
<i>Chaetomidium globulosum</i>	53	27	17	12	7	3
<i>Chrysosporium panorum</i>	47	43	35	30	10	3
<i>cernaria alternata</i>	65	31	21	19	5	-
<i>Trichoderma viride</i>	59	22	13	12	6	-
<i>Paecilomyces varioti</i>	51	20	12	10	8	2
<i>Aureobasidium pullulans</i>	56	43	40	24	10	2
<i>Ulocladium spp.</i>	48	35	24	22	7	1
<i>Myxotrichum chartarum</i>	52	51	45	40	12	3
<i>Stachybotrys sp.</i>	54	22	17	12	7	2
<i>Eurotium herbariorum</i>	51	23	24	17	9	2
<i>Neosartorya sp.</i>	57	18	16	13	6	1

Tabelul 2

Variația creșterii fungilor în prezența acidului 1-(p-clorofenoxi)-1-(1,2,4-triazol-il) acetic

Concentrația agentului biotic/ Tipul tulpinilor	Număr de colonii dezvoltate					
	Martor 0%	0,0002 %	0,0004 %	0,001 %	0,02 %	0,2 %
<i>Aspergillus ustus</i>	63	15	11	7	1	-
<i>Aspergillus flavus</i>	61	15	13	8	4	-
<i>Aspergillus penicilloides</i>	62	13	10	8	1	-

# RO 127466 B1

Tabelul 2 (continuare)

Concentrația agentului biotic/ Tipul tulpinilor	Număr de colonii dezvoltate					
	Martor 0%	0,0002 %	0,0004 %	0,001 %	0,02 %	0,2 %
<i>Penicillium chrysogenum</i>	56	18	15	10	3	-
<i>Penicillium funiculosum</i>	58	10	6	3	-	-
<i>Penicillium frequentans</i>	56	15	10	6	2	-
<i>Cladosporium herbarum</i>	49	17	9	6	1	-
<i>Cladosporium cladosporoides</i>	51	13	7	6	3	-
<i>Chaetomidium globulosum</i>	53	17	12	9	4	-
<i>Chrysosporium panorum</i>	47	36	32	27	12	-
<i>Alternaria alternata</i>	65	23	18	16	1	-
<i>Trichoderma viride</i>	59	17	10	9	3	-
<i>Paecilomyces varioti</i>	51	13	9	8	5	-
<i>Aureobasidium pullulans</i>	56	38	34	14	4	-
<i>Ulocladium spp.</i>	48	27	21	19	3	-
<i>Myxotrichum chartarum</i>	52	46	42	38	2	-
<i>Stachybotrys sp.</i>	54	16	13	9	1	-
<i>Eurotium herbariorum</i>	51	24	20	14	2	-
<i>Neosartorya sp.</i>	57	15	11	9	1	-

Tabelul 3

Variația creșterii fungilor în prezența acidului 1-(o-clorofenoxi)-1-(1,2,4-triazol-il) acetic

Concentrația agentului biotic/ Tipul tulpinilor	Număr de colonii dezvoltate					
	Martor 0%	0,0002 %	0,0004 %	0,001 %	0,02 %	0,2 %
<i>Aspergillus ustus</i>	63	20	19	11	2	-
<i>Aspergillus flavus</i>	61	19	16	13	4	-
<i>Aspergillus niger</i>	63	23	15	10	4	-
<i>Aspergillus penicilloides</i>	62	19	14	9	3	-
<i>Penicillium chrysogenum</i>	56	25	16	12	4	-
<i>Penicillium funiculosum</i>	58	16	7	4	1	-
<i>Penicillium frequentans</i>	56	21	11	8	3	-
<i>Cladosporium herbarum</i>	49	27	13	9	2	-

Tabelul 3 (continuare)

	Concentrația agentului biotic/ Tipul tulpinilor	Număr de colonii dezvoltate					
		Martor 0%	0,0002 %	0,0004 %	0,001 %	0,02 %	0,2 %
5	<i>Cladosporium cladasporoides</i>	51	18	9	8	5	-
	<i>Chaetomidium globule-sum</i>	53	25	14	10	5	-
7	<i>Chrysosporium panorum</i>	47	41	30	28	11	2
	<i>Alternaria alternata</i>	65	21	19	18	3	-
9	<i>Trichoderma viride</i>	59	19	11	11	4	-
	<i>Paecilomyces varioti</i>	51	17	10	9	7	1
11	<i>Aureobasidium pullulans</i>	56	41	37	15	6	-
	<i>Ulocladium spp.</i>	48	32	22	21	5	-
13	<i>Myxotrichum chartarum</i>	52	48	38	35	6	-
	<i>stachybotrys sp.</i>	54	19	14	10	3	-
15	<i>Eurotium herbariorum</i>	51	21	22	15	4	-
	<i>Neosartorya sp.</i>	57	16	13	11	3	-

17

În etapa a treia, se prelevează probe din culturi fungice de pe obiectul de patrimoniu pe suport de lemn, care sunt cultivate pe același mediu de cultură Sabouraud. În paralel, se iau două epruvete din lemn, dintre care una este tratată prin pensulare cu biocidul acid 1-(4-clorfenoxi)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-acetic de concentrație 0,2%, după care se introduc în mediul de cultură unde este cultivată proba prelevată de culturi fungice. După 7 zile de cultivare a fungilor la 28°C (vezi fig. 1), se constată că epruveta de lemn netratată este atacată puternic de cultura fungică, în timp ce epruveta tratată este intactă.

Aplicând acest tratament, prin pensulare, pe o icoană pictată pe lemn de brad, cultura fungică a fost îndepărtată (vezi fig. 2).

**Exemplul 2.** În același mediu de cultură, se cultivă fungi, apoi se introduc două epruvete din piele de vită tăbăcită, una netratată cu biocid și una tratată cu același biocid prin înmuiere în biocid, timp de 30 min. După 7 zile de menținere la 28°C, se constată că epruveta netratată este invadată de cultura fungică, în timp ce epruveta tratată este lipsită de orice urmă de atac fungic (vezi fig. 3).

31

# RO 127466 B1

## Revendicare

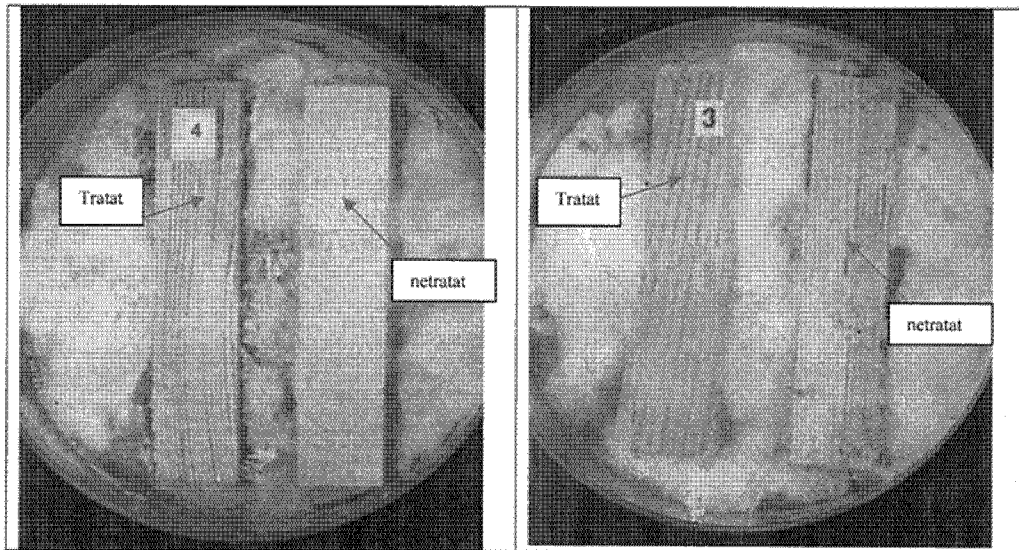
1

Compoziție pentru conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport de lemn policrom și piele, pe bază de derivați triazolici, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-o soluție de acid fenoxi- sau clorfenoxi-1,2,4-triazol-1-il acetic dizolvat, în concentrație de  $2 \cdot 10^{-4}$ ...4%, într-un solvent organic, selectat dintre alcool metilic, etilic, propilic, dimetilformamidă, etilenglicol, propilenglicol, de preferat, în alcool etilic în concentrație de  $2 \cdot 10^{-4}$ ... $2 \cdot 10^{-1}$ %, prin aplicarea căreia se produce aseptizare totală, după un singur tratament.

3

5

7



1.

2.

Fig. 1



(51) Int.Cl.  
A01N 33/26 (2006.01),  
B27K 3/12 (2006.01)

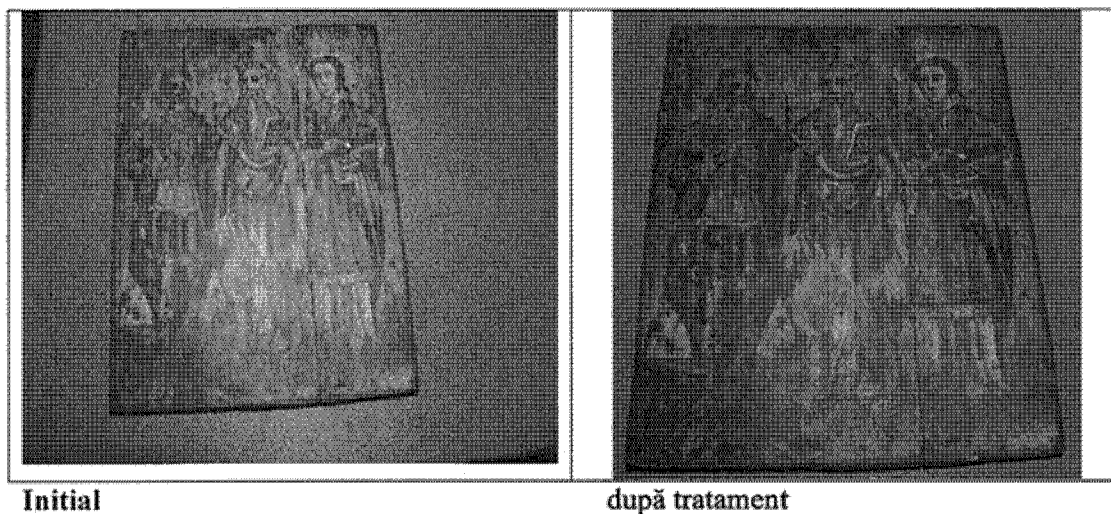


Fig. 2

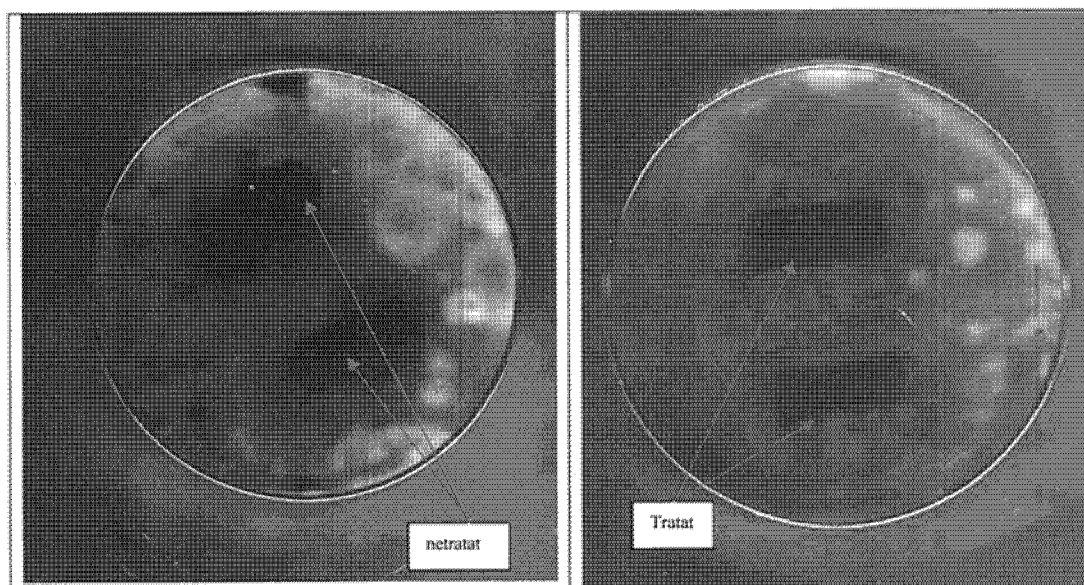


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 671/2013