



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 01031**

(22) Data de depozit: **09/12/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2012 BOPI nr. **11/2012**

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

(72) Inventatori:
• **CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **MIU LUCREȚIA, STR.PRUNARU NR.1,
BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DONNY L.HAMILTON, "METHODS OF
CONSERVING ARCHAEOLOGICAL
MATERIAL FROM UNDERWATER SITES",
LEATHER CONSERVATION,
CONSERVATION RESEARCH
LABORATORY, TEXAS A&M UNIVERSITY,
US, 1999; [http://en.wikipedia.org/wiki/
British_Museum_leather_dressing](http://en.wikipedia.org/wiki/British_Museum_leather_dressing), 2008,
CAP.FORMULATION, CONSERVATION
MANUAL, 1999**

(54) **PRODUS DE CONSERVARE ACTIVĂ ȘI PREVENTIVĂ
DESTINAT TRATĂRII PIEILOR DE PATRIMONIU**



RO 127958 B1

1 Invenția se referă la un produs de conservare activă și preventivă, destinat tratării
pieilor de patrimoniu.

3 Pieile de patrimoniu au un conținut în substanțe grase/extractibile de 0,3...2%, față
de 8...14% cât au cele noi [L. Miu, C. Gaidau, M. Giurginca, A. Meghea, P Budrugeac,
5 **V. Brătulescu, V. Bocu, L. Albu, A. Igna - "Evaluarea degradării obiectelor de patrimoniu
din piele și pergament"**, Ed. Performantica, Iași, 2005], ceea ce determină ca acestea
7 să fie rigide, tinicheloase, casante, fragile, ușor de deteriorat în timpul operațiilor de restaurare
sau de conservare. Un conținut similar de substanțe grase de 1,9% a fost determinat într-un
9 scut de piele de la muzeul Bagatti-Valsecchi, din Milano, de către cercetători din Italia
[Mariabianca Paris, Lidia Rissoto, Maria Cristina Berardi - **Conservarea scuturilor din
11 piele, Conferința ICOM-CC, 2003, Barcelona, Spain**], dar și în pieile de legătorie carte
[R.S.Thomson, G. Attenburrow, I. Ioannidis, S. Jeyapalina, T. Lochmuller și G. Moog -
13 **"Analiza pieilor actuale de legătorie, partea 1- proprietăți chimice și fizice", JSLTC, vol.
86 (4/2002) (pp. 163-170)**]. Pentru a li se mări rezistența la manipulare a pieilor de patrimoniu,
15 este necesară tratarea acestora cu emulsii grase din extracte naturale.

17 Se cunosc soluții de tratare a pieilor de patrimoniu care au în componență diverse
substanțe grase sintetice și naturale (LARSEN R., ENVIRONMENT **Leather project.
Deterioration and conservation of vegetable tanned leather, European Commission,
19 EV5V-CT94-0514, Research Report No. 6, 1996; [http://www.kb.nl/en/expertise/
preservation/the-conservation-of-books-and-documents](http://www.kb.nl/en/expertise/preservation/the-conservation-of-books-and-documents) - „Guidelines for the
21 conservation of leather and parchment bookbindings”, National library of the Netherlands,
1995; Hamilton D.- **Methods of Conserveing Archaeological Material from Underwater
23 Sites, Conservation research Laboratory, Texax A&M University, US, 1999, „Leather
Conservation; Rosemarie Selm - Research into a safe method to extract excess lubricants
25 from leather: a preliminary report, Published in The 14th Triennial Meeting The Hague
Preprints, vol. I, 2006; L. Miu, M. Giurginca, A. Meghea - Efectul tratamentelor de emoliere
27 asupra comportării la îmbătrânire a pieilor muzeale (III), Revista de Chimie, 57, 3, (2006),
pp. 253-256).****

29 Unele dintre aceste emulsii de tratare a pieilor de patrimoniu sau a pieilor noi, care
sunt destinate activității de restaurare a obiectelor de patrimoniu din piele, au constituit
31 obiectul de studiu al unor proiecte europene sau naționale.

33 Astfel, în "ENVIRONMENT Leather project" s-a studiat comportarea următoarelor
emulsii:

35 - British Museum Leather Dressing (BLMD), cu compoziția: 330 ml 1,1,1-triclor-
etan/hexan, 30 ml ulei de cedru, 15 g ceară de albine, 200 g lanolină anhidră;

37 - Belaya (BEL), cu compoziția: 100 g ulei de copită, 30 g ceară de albine, 5,2 g timol
și 0,15 g p-hidroxidifenilenamină;

39 - Emulsie de la The Deutches Ledermuseum (DLM 3070), cu compoziția: 10 ml
Lipoderm SA, 10 ml Lipoderm N, 10 ml Sorbitol 70%, 170 ml apă;

41 - Emulsie de la The Central Laboratory în Amsterdam (DUTCH), cu compoziția: 6 g
ulei de copită, 4 g lanolină și 90 ml eter de petrol;

43 - Emulsie de la CRCDG (Centrul de Cercetări documente Grafice, Paris), cu
compoziția Cire 212: ceară sintetică, ulei de parafină și ceară de albine;

RO 127958 B1

- Emulsie de la CRCDG (Centrul de Cercetări documente Grafice, Paris), cu compoziția Cire 213: ulei de copită, ulei de parafină, ceară de albine și antioxidant (hidroxibutil-toluen).	1 3
Aceste emulsii au următoarele dezavantaje, deficiențe care se evidențiază în timp:	
- oxidarea;	5
- înnegrirea foiței de argint (la pielea de Cordoba);	
- apariția exsudatelor grase pulverulente - fig. 4 (Ulla Knutien, Lara Salls - Exsudatele de piele - o problemă cu agenții de ungere, Vol I, Published in The 14th Triennial Meeting The Hague Preprints, p. 249); apar exsudate pulverulente în Biblioteca Națională a Finlandei, colecție din secolul al XVIII-lea;	7 9
- întărirea obiectului (la tratarea cu emulsii);	11
- nu se produc în țară;	
- au prețuri relativ ridicate.	13
Se cunosc și alte procedee de emolier pe bază de glicerină și de poli-etilen-glicol (PEG), dar care nu au o comportare corespunzătoare în timp, conform normelor de conservare naționale și internaționale.	15
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din elaborarea unui produs de tip natural, pentru conservarea activă și preventivă a pieilor de patrimoniu.	17
Produsul de conservare activă și preventivă, destinat tratării pieilor de patrimoniu, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că are o compoziție care este constituită din: 10% ceară de albine cu rol de agent de conservare emolient, nutritiv și de protejare a colagenului, 55% lanolină cu rol de hidratant și emolient, 10% ulei de copită cu rol de agent de conservare a colagenului, agent de strălucire, emolient și lubrifiant, 6% ulei de cedru cu rol antimicrobian și antifungic, 10% hexan sau heptan cu rol de solvent, 3% propolis cu rol de conservant și antimicrobian, 2% vitamina A cu rol de antioxidant emolient, și 1% extract de sulfină, 2% extract de lavandă, 1% extract de busuioc, cu rol de agenți antimicrobieni și antifungici.	19 21 23 25 27
Avantajul aplicării invenției constă în aceea că oferă proprietăți de tratare a pieilor, tipul și cantitățile optime de materiale care asigură obținerea caracteristicilor de reversibilitate impuse de normele de conservare pentru piei de legătorie de carte, harnașamente, și, coviltire de calești, curele, încălțăminte, tocuri de arme, piei de tapițerie cu caracteristici de gresare uniformă pe suprafață, nemodificarea culorii, gresare omogenă în secțiune, și proprietăți antifungice și antibacteriene, și, în plus:	29 31 33
- asigură o rehidratare uniformă în secțiune, concomitent cu emolier și conferirea unor pronunțate caracteristici antifungice și antibacteriene, fără a provoca apariția efectelor secundare în timp (oxidare, apariția exsudatelor, întărirea la tratarea cu emulsii), respectând totodată și normele de conservare muzeale, care impun ca, după o perioadă de timp cuprinsă între 6 luni și 3 ani, reversibilitatea tratării să necesite o repetare a tratamentului respectiv asupra obiectului din piele;	35 37 39
- se poate produce în țară, la un preț de producție mai scăzut;	
- se respectă normele ce se impun produselor care se utilizează la conservarea obiectelor de patrimoniu din piele;	41
- prin compoziția aproape eminent naturală, ce nu conține grupări chimice care s-ar putea scinda sub influența factorilor de mediu, se preîntâmpină apariția radicalilor liberi foarte dăunători grupărilor peptidice ale colagenului din piele;	43 45

RO 127958 B1

1 - componenții produsului multifuncțional au un efect sinergetic asupra pieilor de
patrimoniu, asigurându-le un grad corespunzător de emolierie, concomitent cu un puternic
3 efect antibacterian și antifungic, influențând totodată în mod pozitiv aspectul și tușeul lor, fără
a le modifica și culoarea;

- 5 - reducerea sau chiar evitarea importurilor de produse similare;
- rentabilizări de ordin economic ale operațiilor de conservare.

7 În continuare se prezintă un exemplu de realizare a produsului cu compoziția conform
invenției.

9 **Exemplul 1.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de reglare a temperaturii și
agitare, se introduc 100 g ceară de albine, ce se încălzește până la 80...90°C, după care se
11 adaugă 550 g lanolină, 100 g ulei de copită, apoi se agită 20...30 min. Se oprește încălzirea
și continuă agitarea până ce amestecul din vas se răcește la o temperatură de 38...39°C,
13 apoi se adaugă 60 g ulei de cedru, 100 g hexan sau heptan, iar când temperatura scade sub
36°C, amestecul se aditivează cu 30 g propolis, 20 g vitamina A, 10 g extract de sulfină,
15 20 g extract de lavandă, 10 g extract de busuioc.

Se dau în continuare exemple de comportare și utilizare a produsului de conservare
17 activă și preventivă, destinat tratării pieilor de patrimoniu în diferite situații.

Degradările specifice, întâlnite la obiectele de piele, sunt următoarele: rigidizarea,
19 formarea de pliuri, întinderi și/sau contractări cauzate de îmbătrânire naturală, menținerea
timp îndelungat în depozite, etalare necorespunzătoare. Unele obiecte prezintă contractări
21 puternice, chircire cu rupere de la locul cusăturilor, cauzate de temperaturi ridicate, foc sau
uscarea excesivă. Foarte frecvente sunt eroziuni, fisuri, cracluri cu desprinderea feței, întâlnite
23 la unele obiecte îmbătrânite sau care au fost supuse unor variațiuni mari și frecvente de
umiditate și temperatură. Destul de frecvente au fost și aspectele de pătare și schimbare a
25 culorii pielii, cauzate de acțiunea luminii sau efectul apei și al fungilor.

În stabilirea comportării produsului de emolierie care constituie subiectul acestei cereri
27 de brevet, s-au realizat teste de emolierie pe piei cu acest produs, comparativ cu un produs
pe bază de ceruri sintetice, notat cu CRDG. Pieile (bovine și caprine) utilizate în testare sunt
29 tăbăcite cu extracte tanante vegetale (mimoza și quebracho), ce respectă normele specifice
activității de restaurare. Simularea comportării în timp s-a realizat luând în considerare
31 cercetările europene în domeniu, și s-a selectat îmbătrânirea accelerată prin condiționare
în etuva ITM cu circulație de aer, la 70°C, timp de 168 h (ciclul I), 336 h (ciclul II), 504 h
33 (ciclul III), la umiditatea mediului ambiant.

Astfel, în fig. 1 se observă modificarea culorii pentru probele de piele de bovină
35 tăbăcite cu extract tanant vegetal de mimoza, și tratate cu produsul nou, probele 3 și 4,
comparativ cu probele 1 și 2, care prezintă comportarea cu produsul CRCDG pe bază de
37 ceruri sintetice. Modificarea culorii probei 2 este majoră, comparativ cu proba 4, ce prezintă
o comportare corespunzătoare din punct de vedere al modificării culorii. De menționat că
39 pieile netratate care au fost îmbătrânite artificial, în aceleași condiții cu cele cu tratament,
prezintă o intensificare a culorii, numită efect batocrom, specifică sortimentelor de piele
41 tăbăcite cu extracte tanante vegetale, destinate activității de restaurare. Modificări similare
ale culorii se observă în fig. 2, în care se prezintă tratamentele pe piele de caprine, iar proba
43 8, tratată cu produsul nou, are o comportare bună. De asemenea, probele 10 (tratate cu
produsul nou) de piele de caprină, tăbăcite cu extract vegetal de quebracho (fig. 3), au o
45 comportare bună, comparativ cu proba 12 (tratată cu produsul CRCDG).

RO 127958 B1

Modificarea luminozității după îmbătrânire termooxidantă la probe de piele 1...4 este prezentată în tabelul 1 și în grafic.

Tabelul 1

Modificarea luminozității după îmbătrânire termică, 70 °C, 3 cicluri

Cod probă	Cod tratament	L*	a*	b*	C	H
1MB0	inițial	63,55	7,86	21,61	22,99	70,08
1MBI		58,99	10,14	19,81	21,70	62,14
1MBII		56,15	11,15	19,34	22,33	60,04
1MBIII		53,98	12,12	19,14	22,65	57,65
2MB0	CRCDG	47,16	12,21	20,27	23,66	58,93
2MBI		47,37	11,72	20,49	23,60	60,21
2MBII		46,50	11,92	19,62	22,96	58,71
2MBIII		44,89	11,92	18,71	22,18	57,49
3MB0	inițial	62,11	8,08	21,50	22,97	69,37
3MBI		54,34	11,92	20,63	23,83	59,97
3MBII		57,49	10,73	18,83	21,67	60,32
3MBIII		55,27	11,01	18,58	21,59	59,37
4MB0	produs nou	52,26	9,64	23,42	25,33	67,64
4MBI		49,87	12,11	20,84	24,10	59,84
4MBII		51,01	12,09	19,63	23,05	58,38
4MBIII		53,32	12,26	20,41	23,81	59,00

Eficiența tratamentelor s-a evidențiat și prin evaluări organoleptice (prin aprecierea gradului de pătrundere, emoliere, etalare, uniformitate, modificarea culorii, moliciunea pielii, tușeului), dar și prin evaluări cantitative de substanțe grase extractibile (substanțe grase interpusse între fibrele de collagen, nelegate chimic, ce asigură lubrifierea lor în timp), prin variația pH-ului extractului apos și a temperaturii de contracție, care sunt prezentate în tabelul următor:

RO 127958 B1

Tabelul 2

Caracteristicile fizico-chimice ale pieilor tratate

Denumirea caracteristicii/ Simbol probă	Umiditate, %	Substanțe grase extractibile, %	pH-ul extractului apos	Temperatura de contracție, °C (MHT)
Proba 1MB				
1MB0	13,33	7,64 - 7,89	4,6	78
După îmbătrânire:				
1MBI	12,12	6,28 - 6,98	4,45	79
1MBII	11,47	5,53 - 6,43	4,52	78
1MBIII	10,36	4,12- 4,78	4,61	79
Proba 2MB				
2MB0	13,77	9,90 - 10,76	4,6	78
După îmbătrânire:				
2MBI	12,48	8,49 - 9,51	4,22	79
2MBII	11,75	7,32 - 8,49	4,22	78
2MBIII	10,61	6,48 -7,53	4,27	77
Proba 3MB				
3MB0	13,97	7,55 - 7,91	4,6	78
După îmbătrânire:				
3MBI	12,56	6, 82 - 7,14	4,43	79
3MBII	11,68	5,88 - 6,59	4,51	79
3MBIII	10,57	4,31- 4,87	4,63	77
Proba 4MB				
4MB0	13,52	10,73 - 11,52	4,6	79
După îmbătrânire:				
4MBI	12,01	9,87 - 10,35	4,65	78
4MBII	11,13	8,72 - 9,29	4,73	78
4MBIII	10,06	7,93 - 8,46	4,85	77

RO 127958 B1

Degradările dain cauza îmbătrânirii artificiale au condus la următoarele tipuri de modificări mai importante:	1
- scăderea umidității relative cu 3...4% (determinate prin analize chimice și termice);	3
- scăderea temperaturii de contracție cu 2...3°C (prin determinarea temperaturii de contracție);	5
- modificarea culorii din cauza îmbătrânirii termice, prin condiționare în etuvă ITM (3 cicluri), prin intensificarea benzii spectrale specifică structurii aminice a proteinei (prin analiza spectrală UV și prelucrarea datelor cu ajutorul programului CIE-LAB-System, și determinarea principalelor caracteristici: luminozitatea (L*), croma (C*) și nuanța (hab), conform tabelului 1 și graficului).	7 9

RO 127958 B1

1

Revendicare

3

Produs de conservare activă și preventivă, destinat tratării pieilor de patrimoniu, pe bază de ceară de albine, lanolină, ulei de copită, ulei de cedru în solvent organic, **caracterizat prin aceea că** are o compoziție care este constituită din: 10% ceară de albine cu rol de agent de conservare emolient, nutritiv și de protejare a colagenului, 55% lanolină cu rol de hidratant și emolient, 10% ulei de copită cu rol de agent de conservare a colagenului, agent de strălucire, emolient și lubrifiant, 6% ulei de cedru cu rol antimicrobian și antifungic, 10% hexan sau heptan cu rol de solvent, 3% propolis cu rol de conservant și antimicrobian, 2% vitamina A cu rol de antioxidant emolient, și 1% extract de sulfină, 2% extract de lavandă,

5

7

9

11

1% extract de busuioc, cu rol de agenți antimicrobieni și antifungici.



Fig. 4

Nr. crt.	Tabacire/ provenienta	Simbol probe	Probe martor initiale/tratate	Probe imbatranite		
				ciclul 1	ciclul 2	ciclul 3
0	1	2	3	4	5	6
1	mimoza / bovine	initial				
2	mimoza / bovine	tratat CRCDG				
3	mimoza / bovine	initial				
4	mimoza / bovine	tratat produs nou				

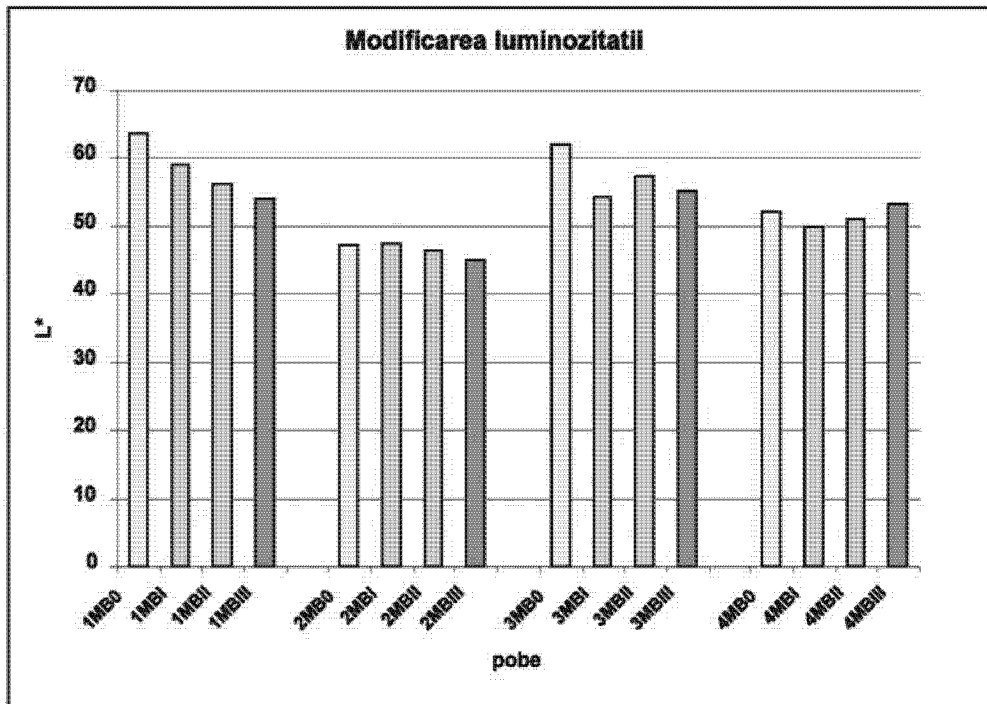
Fig. 1

Nr. crt.	Tabaciro/ provenienta	Simbol probe	Probe maror initiale/trasate	Probe imbatranite		
				ciclul 1	ciclul 2	ciclul 3
0	1	2	3	4	5	6
5	<i>mimoza / caprine</i>	<i>initial</i>				
6	<i>mimoza / caprine</i>	<i>tratat CRCDG</i>				
7	<i>mimoza / caprine</i>	<i>initial</i>				
8	<i>mimoza / caprine</i>	<i>tratat produs nou</i>				

Fig. 2

Nr. crt.	Tabacire/ provenienta	Simbol probe	Probe martor initiale/tratate	Probe imbatranite		
				ciclu 1	ciclu 2	ciclu 3
0	1	2	3	4	5	6
9	quebracho / caprine	initial				
10	quebracho / caprine	tratat produs nou				
11	quebracho / caprine	initial				
12	quebracho / caprine	tratat CRCDG				

Fig. 3



Grafic

