



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00667**

(22) Data de depozit: **17/09/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **BOBU ELENA, STR. ANASTASIE PANU
NR.15, BL. GHICA VODĂ, SC.2C, ET.6,
AP.21, IAȘI, IS, RO;**
• **CIOLACU FLORIN,**
ALEEA TRANDAFIRILOR NR.11, IAȘI, IS,
RO;
• **NICU RALUCA, STR. TRAIAN, BL. 245,
SC.A, ET.3, AP. 16, VASLUI, VS, RO;**
• **OBROCEA PAUL, STR. HANCIUC NR. 8,
BL. 351, SC. B, ET. 1, AP. 4, IAȘI, IS, RO;**
• **MĂLUȚAN TEODOR, STR. CICOAREI
NR. 13C, SAT VALEA ADÂNCĂ,
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO;**
• **BĂLAN TUDOR-VASILE,**
STR. 1 DECEMBRIE NR. 25, BL. 3, SC. E,
ET. 2, AP.10, HUȘI, VS, RO;

• **ARDELEAN ELENA, STR. LUCA ARBORE
NR. 32, BL. 523, SC. B, ET. 3, AP. 15, IAȘI,
IS, RO;**
• **MELNICIUC-PUICĂ NICOLETA,**
STR. GHEORGHE DOJA NR. 13, BL. 825,
SC. B, ET. 3, AP. 15, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**LUPEI M., "CERCETĂRI PRIVIND SINTEZA
UNOR ADITIVI MULTIFUNCȚIONALI
PENTRU APLICAȚII LA FABRICAREA
HĂRTIEI", REZUMATUL TEZEI DE
DOCTORAT, 2012; BĂLAN T. ȘI COLAB.,
"IMPROVING BARRIER AND STRENGTH
PROPERTIES OF PAPER BY MULTILAYER
COATING WITH BIO-BASED ADDITIVES",
CELLULOSE CHEM. TECHNOL., VOL. 49
(7-8), PP. 607-615, 2015; ARDELEAN E. ȘI
COLAB., "CARBOXYMETHYL-CHITOSAN
AS COSOLIDATION AGENT FOR OLD
DOCUMENTS ON PAPER SUPPORT",
EUROPEAN JOURNAL OF SCIENCE AND
THEOLOGY, NR. 4, VOL. 5, PP. 67-75, 2009**

(54) **PRODUS DE CONSERVARE PE BAZĂ DE CHITOSAN
ȘI METODĂ DE APLICARE ÎN CONSERVAREA
PATRIMONIULUI PE SUPORT PAPETAR**



RO 131122 B1

1 Invenția se referă la un produs de conservare pe bază de chitosan, destinat operațiilor
de conservare durabilă a patrimoniului pe suport papetar care poate fi utilizat și la obținerea
3 unor sortimente de hârtie specială, la un aplicator semiautomat pentru tratarea la suprafață a
hârtiei și la o metodă de aplicare a produsului de conservare în operații de conservare-
5 restaurare a patrimoniului documentar.

O mare parte a documentelor istorice și artefactelor pe suport din hârtie se deteriorează
7 în timp, și în final pot să dispară din patrimoniul cultural, datorită acțiunii simultane a mai multor
factori de natură fizică, chimică și biologică. Acțiunea în timp a factorilor de degradare este
9 definită ca un proces de îmbătrânire a hârtiei, în urma căruia obiectele își modifică starea de
conservare, structura, compoziția, forma, iar proprietățile fizico-mecanice se diminuează
11 progresiv. Pentru a păstra bunurile culturale scrise în forma lor originală nu numai pentru
utilizatorii contemporani, ci și pentru generațiile viitoare, manuscrisele, arhivele și cărțile trebuie
13 să fie expuse/depozitate într-o manieră durabilă, iar instituțiile responsabile cu depozitarea și
utilizarea lor trebuie să efectueze în mod continuu operații de conservare.

15 La acest moment, conservarea documentelor pe suport papetar implică tratamente
curative și de restaurare, așa cum sunt dezinfectia, curățirea umedă, dezacidificarea și
17 aplicarea de materiale de reîncliere și/sau de consolidare. Reînclierea se referă la operația
de înlocuire a agentului de încliere pierdut de-a lungul vieții hârtiei suport, iar consolidarea la
19 recuperarea integrității documentului și îmbunătățirea rezistenței mecanice a suportului papetar
prin aplicarea agenților de legare. Ambele operații au ca obiectiv final prelungirea vieții utile a
21 documentului și în practica curentă se suprapun în mare parte cu privire la materialele utilizate
și la metodele de aplicare a acestora.

23 Lista materialelor de reîncliere (AIC, 2015) include, în mare parte, agenți de încliere
la suprafață, utilizați în trecut sau în prezent la fabricarea hârtiei, respectiv gelatina, amidonul,
25 derivații de celuloză solubili în apă sau în solvenți organici, alcoolul polivinilic și emulsii de alchil-
dimer-cetene (AKD). Cu excepția AKD, care este un aditiv de hidrofobizare a suprafeței fibrelor,
27 toate celelalte materiale se regăsesc și pe lista materialelor pentru consolidare și au ca efecte
principale îmbunătățirea indicilor de rezistență și a capacității de manipulare, realizarea unei
29 bariere la absorbția gazelor poluante și îmbunătățirea aspectului. În esență, reînclierea ca
operație în procesul de restaurare a documentelor și cărților se aplică pentru următoarele
31 scopuri: 43% - creșterea rezistenței; 23,7% - protecție generală; 22,8% - pregătire pentru
restaurarea picturilor; 21,5% - îmbunătățirea manipulării; 18,3% - îmbunătățirea aspectului și
33 texturii (Henry, 1986).

Eterii de celuloză sunt cele mai utilizate materiale de reîncliere/consolidare, deoarece
35 prezintă compatibilitate structurală cu celuloza (componentul principal al hârtiei) și pot realiza
consolidarea prin legături de hidrogen și forțe de adeziune, conducând la îmbunătățirea indicilor
37 de rezistență mecanică importanți pentru capacitatea de manipulare a hârtiei, fără a produce
modificări de aspect perceptibile. Efectul de reîncliere este rezultatul umplerii porilor de la
39 suprafața hârtiei și realizarea unei bariere la absorbția gazelor, posibil și o ușoară limitare a
vitezei de absorbție a apei. Deși tratamentul nu este reversibil în sensul real al posibilității de
41 îndepărtare totală a materialului depus, tratamentele ulterioare de conservare-restaurare nu
sunt afectate datorită compatibilității structurale cu celuloza. Dintre eterii de celuloză,
43 metilceluloza-MC și carboximetilceluloza-CMC au cea mai largă utilizare în practica curentă de
reîncliere/consolidare a documentelor pe suport papetar, deoarece sunt derivații de celuloză
45 cu cea mai mare stabilitate în timp (Oprea, 2009).

În ciuda atuurilor incontestabile ale eterilor de celuloză față de alți polimeri naturali
47 (amidon, gelatină, gume vegetale) sau polimeri sintetici (polialcool vinilic, polimeri acrilici, ș.a),
aceștia au eficiență limitată în conservarea pe termen lung a documentelor papetare. Datorită
49 caracterului lor higroscopic, eterii de celuloză nu pot realiza efectiv reînclierea hârtiei, care în

sens real ar însemna hidrofobizarea parțială a suprafeței fibrelor (Ardelean și colab., 2009; Dobroussina și colab., 1996). Totodată, prin natura ei, hârtia este "bioreceptivă", respectiv are capacitatea de a fi colonizată de organisme vii. Bioreceptivitatea se datorează higroscopicității hârtiei (structură poroasă cu suprafață hidrofilă) și compoziției acesteia, care reprezintă o sursă de carbon din abundență pentru microorganisme. În consecință, consolidarea cu eteri de celuloză nu poate oferi o barieră reală față de acțiunea de degradare a bacteriilor și fungilor (Sequeira S. și colab., 2012).

Pe de altă parte, încercările de a elimina dezavantajele eterilor de celuloză (caracterul higroscopic și sensibilitatea la atacul microbial) prin utilizarea unor rășini pe bază de polimeri sintetici, testate în restaurare începând cu secolul al XX-lea, nu s-au dovedit a fi cele mai bune alternative. Rășinile sintetice conferă caracter hidrofob suprafeței, dar efectul de "înclieiere" (eliminarea curgerii lichidelor prin pori) este rezultatul "sigilării" porilor de la suprafață printr-un tratament ireversibil, care modifică substanțial aspectul și proprietățile suportului papetar original. Totodată, aplicarea foliilor sintetice prin laminare sau impregnarea cu rășini sintetice/semisintetice sub formă de topitură implică temperatură și presiune ridicate (de exemplu: temperatura de presare este 90°C în cazul acetatului de celuloză și de 115°C pentru polietilenă), condiții care pot afecta structura suportului papetar sau chiar pot produce defecte estetice ireversibile (Bansa & Ishii, 1997). Procedul "Parylen", constând în formarea la suprafața fibrelor celulozice a unui film fin de polimer (poli-p-xilen) prin polimerizare *in situ* a monomerului în fază gazoasă, apare ca cel mai apropiat de înclieierea propriu-zisă, deoarece realizează hidrofobizarea suprafeței fibrelor. Dar, la fel ca în cazul altor procese de polimerizare *in situ* (de exemplu copolimerizarea grefată cu monomeri acrilici), tratamentul nu este reversibil și modifică aspectul și gramajul hârtiei, iar în cazul hârtiei din pastă mecanică de lemn, scade considerabil rezistența la îmbătrânire (Martuscelli, 2008). Din aceste motive, profesioniștii în conservare recomandă ca aplicarea tratamentelor pe bază de polimeri sintetici să se facă numai în cazul lucrărilor care prezintă un grad de degradare avansat și pentru care un astfel de tratament reprezintă unica soluție.

În esență, principalele dezavantaje și limite ale materialelor clasice de reînclieiere/consolidare sunt: a) pentru polimeri naturali și în particular eterii de celuloză - caracterul higroscopic și sensibilitatea la atacul microbial al acoperirilor, care creează condiții de degradare fizico-chimică și bio-chimică a documentelor și, respectiv, accelerează procesul de îmbătrânire în timp; b) în cazul polimerilor sintetici - modificarea sensibilă a structurii și a aspectului documentului, ireversibilitatea tratamentului și chiar imposibilitatea unor intervenții ulterioare fără modificări sensibile ale documentului.

Limitele de aplicare ale derivaților de celuloză, care sunt materialele cele mai compatibile cu suporturile celulozice, arată că este necesară o abordare interdisciplinară a proceselor de restaurare, astfel încât tratamentele de reînclieiere/consolidare să producă și efecte protectoare (Baglioni P. și colab, 2013; Havlinova B. și colab, 2009). În sensul acestor concepte noi, chitosanul care este un aminopolizaharid liniar, cu structură similară cu cea a celulozei și singurul polimer natural cu încărcare cationică, este tot mai mult studiat pentru aplicații ca aditiv multifuncțional în fabricarea hârtiei și, de asemenea, a stârnit interesul pentru restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport organic.

Chitosanul este considerat unul din materialele viitorului deoarece se obține din resurse regenerabile (în principal din deșeuri de cochilii rezultate la prelucrarea crustaceelor), este biocompatibil, biodegradabil, non-toxic, are proprietăți antimicrobiene și are potențial de modificare chimică pentru cele mai diverse aplicații (Dutta P. K. și colab., 2004). Principalele particularități chimice și structurale ale chitosanului, care prezintă interes în fabricarea hârtiei și în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar, sunt: afinitatea structurală față de

RO 131122 B1

1 fibrele celulozice și capacitatea de a forma legături de hidrogen și, respectiv, de îmbunătățire
a proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei; încărcare cationică naturală care favorizează
3 interacțiunile electrostatice cu fibrele celulozice ce prezintă încărcare superficială negativă;
capacitatea de a forma filme transparente, cu proprietăți antimicrobiene și de barieră la
5 absorbția gazelor.

Posibilitatea utilizării chitosanului la fabricarea hârtiei a fost raportată pentru prima dată
7 în 1936, dar ulterior cercetările au fost relativ sporadice și aplicațiile aproape inexistente până
la sfârșitul secolului al XX-lea. În prezent, cercetările privind aplicațiile potențiale ale
9 chitosanului la fabricarea hârtiei vizează diferite procese tehnologice, dar mai ales
îmbunătățirea unor proprietăți (de exemplu proprietăți de rezistență mecanică, proprietăți de
11 tipar) sau dezvoltarea unor proprietăți noi, cum ar fi barieră la gaze și vapori de apă, proprietăți
antistatice sau antimicrobiene. Unele din aceste aplicații au făcut obiectul unor brevete de
13 invenții, care sunt citate în continuare:

Brevetul **US 2712507**, publicat în 1955, este primul din acest domeniu și se referă la
15 utilizarea chitosanului în obținerea unui sortiment de hârtie copiativă fără carbon.

Brevetul **US 3770673 A** (noiembrie 1973) revendică aplicarea în masă a chitosanului
17 grefat cu monomeri acrilici pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice a hârtiei; în același scop,
brevetul **US 4102738 A** (iulie 1978) propune utilizarea chitosanului la fabricarea hârtiei miez
19 pentru carton ondulat. De asemenea, brevetul **WO 2005118952 A1** (decembrie 2005) se referă
la obținerea chitosanului prin hidroliza alcalină a biomasei și aplicarea acestuia la fabricarea
21 hârtiei ca aditiv de deshidratare și creștere a rezistenței mecanice.

Brevetul **JP 63189859** (iunie 1988) și brevetul **US 5348799 A** (septembrie 1994) se
23 referă la formule de acoperire a hârtiei pentru realizarea de proprietăți antistatice, care, pe lângă
alți compuși, conțin o sare acidă a chitosanului, și care sunt recomandate pentru medii
25 fotografice.

Brevetul **JPS 6414396 A** (ianuarie 1989) revendică formule de acoperire a hârtiei pentru
27 îmbunătățirea proprietăților de tipar, care pe lângă alți aditivi (amidon oxidat, amidon cationic,
alcool polivinilic, poliacrilamidă) includ chitosan dizolvat în acid acetic, chitosanul având rolul
29 de a îmbunătăți rezistența în stare umedă a hârtiei. Brevetul **US 5998026** (decembrie 1999) are
ca obiect obținerea unei paste din fibre celulozice acoperite cu chitosan, și procesul de utilizare
31 a acesteia pentru fabricarea unui sortiment de hârtie de tipar cu indice de fricțiune îmbunătățit.
În același domeniu, brevetul **JP 2006159431 A** (iunie 2006) revendică o formulă de acoperire
33 a hârtiei pentru tipar la viteză mare de imprimare, care, pe lângă pigmenti (minerali și organici),
conține și chitosan ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică. O altă
35 aplicație a chitosanului pentru hârtie de tipar este descrisă în brevetul **CN 102936866 A**
(februarie 2012), care revendică o metodă de preparare și aplicare a talcului modificat cu
37 chitosan pentru utilizare în scopul creșterii conținutului de cenușă a hârtiei fără reducerea
drastică a proprietăților de rezistență mecanică care se produce în cazul talcului nemodificat.

Brevetul **WO 1997023390 A1** (iulie 1997) se referă la obținerea unui material de ambalaj
39 stratificat, în care chitosanul este utilizat împreună cu alcoolul polivinilic și un agent de reticulare
în formule de acoperire a hârtiei pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la gaze. O altă
41 aplicație pentru proprietăți de barieră este descrisă în brevetul **CN 101139808 A** (martie 2008)
care revendică un agent de încliere la suprafață a hârtiei, respectiv un latex pe bază de
43 chitosan stiren-acrilic ce se obține prin polimerizarea *in situ* a unui amestec de chitosan și
monomeri funcționali. De asemenea, brevetul **CN 101914872 A** (decembrie 2010) vizează
45 utilizarea chitosanului, alături de carboximetilceluloză (CMC), amidon și gumă vegetală în
formule de acoperire a hârtiei pentru țigarete în scopul îmbunătățirii rezistenței hârtiei și a
47

RO 131122 B1

capacității de absorbție a substanțelor toxice din fumul de țigară. Brevetul **CN 102182111 B** (decembrie 2012) se referă la un agent de înclieiere la suprafață, preparat prin gelatinizarea unui amestec de succinat de chitosan și amidon oxidat, care îmbunătățește semnificativ rezistența suprafeței și proprietățile antibacteriene ale hârtiei. 1
3

În domeniul conservării hârtiei, printre primele cercetări privind utilizarea chitosanului ca material de reînclieiere/consolidare sunt acelea realizate de Ponce-Jimenez și colaboratorii (Ponce-Jimenez și colab, 2002a, 2002b). În cadrul acestor studii, s-au evaluat efectele chitosanului asupra proprietăților fizico-mecanice și antifungice ale hârtiei, comparativ cu eterii de celuloză. Rezultatele au arătat că hârtia tratată la suprafață cu săruri acide de chitosan prezintă rezistență față de fungi considerabil mai mare decât cea tratată cu eteri de celuloză, dar tratamentele cu săruri de chitosan au îmbunătățit indicii de rezistență mecanică (rezistența la tracțiune și rezistența la îndoire) în măsură mai mică decât eterii de celuloză. De asemenea, s-a constatat o scădere a gradului de alb și a pH-lui hârtiei, concluzionând că efectele negative asupra rezistenței și gradului de alb se datorează pH-lui acid (în jur de 4,0). Această concluzie a fost confirmată parțial de un alt studiu, în care probe de hârtie veche înclieiată în mediu acid au fost imersate în soluții de chitosan-acid acetic, urmată de precipitarea cu silicat de sodiu. S-a constatat că acest tratament realizează atât consolidarea structurii hârtiei deteriorate, cât și o creștere a rezistenței la îmbătrânire datorită neutralizării acidității cu alcalinitatea adusă de silicatul de sodiu (Basta, 2003). În cadrul proiectului European PAPERTECH, chitosanul a fost investigat ca material de consolidare și îmbunătățire a rezistenței pe probe de hârtie veche și hârtie model, cu și fără pre-tratament cu aldehidă glutarică ca agent de reticulare. Rezultatele au evidențiat creșterea notabilă a indicilor de rezistență mecanică, reducerea permeabilității la vapori de apă și îmbunătățirea rezistenței la atacul microbial (Martuscelli, 2008). Totuși, studiul nu analizează efectele acestor tratamente acide (atât aldehida glutarică, cât și chitosanul s-au aplicat sub formă de soluții cu pH acid, în jur de 4,0) asupra rezistenței la îmbătrânire a hârtiei, având în vedere și faptul că și aldehida glutarică reacționează cu chitosanul, și produce reacții de reticulare, care se desfășoară în timp. 5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27

Chitosanul ca aditiv pentru tratamente de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar face obiectul a două brevete de invenție: brevetul **CN 100402748 C** (16 iulie 2008) care vizează utilizarea chitosanului ca aditiv într-o formulă complexă de adeziv (soluție de n-metil pirolidonă în solvent organic ce conține o rășină florurată, chitosan, un agent de reticulare și pudră de oxid de zinc) care are rezistență la contaminarea cu fungi; brevetul **CN 102251436 B** (decembrie 2012) revendică un agent de protecție ce constă dintr-o soluție de chitosan în acid acetic, care poate fi aplicat pe documentele vechi scrise manual cu cerneluri pe bază de coloranți (roșu, albastru) în scopul prevenirii difuziei colorantului în apă, atunci când documentele sunt supuse unor operații de restaurare ce implică mediu apos și care îmbunătățește și rezistența hârtiei la manipulare. 29
31
33
35
37

Totuși, în ciuda cercetărilor extensive din ultimii ani, chitosanul încă nu cunoaște aplicații notabile la fabricarea hârtiei și nici în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar. Principalele limitări sunt legate de lipsa solubilității chitosanului în apă la pH neutru/slab alcalin. Chitosanul este solubil numai în soluții diluate ale unor acizi organici (acid acetic, citric, lactonic, ș.a.) și cercetările au arătat că eficiența chitosanului ca aditiv la fabricarea hârtiei scade considerabil la pH neutru/slab alcalin. Aplicarea unor soluții de chitosan cu pH acid vine în contradicție și cu procesele de restaurare care presupun dezacidificarea suportului papetar și nu suplimentarea acidității. De altfel, studiile prezentate mai sus (Ponce-Jimenez ș.a., 2002; Basta, 2003) evidențiază faptul că utilizarea chitosanului în conservarea documentelor ar putea fi de real interes dacă acesta ar fi disponibil sub forma unor derivați cu puritate înaltă și solubili în apă la pH neutru. 39
41
43
45
47

RO 131122 B1

1 Lipsa solubilității chitosanului în apă la pH neutru limitează mult aplicațiile sale și în
domeniile consacrate, cum sunt biomedicina, cosmetica, industria alimentară, ceea ce a
3 determinat o intensificare continuă a cercetărilor pentru dezvoltarea unor derivați solubili în apă
la pH neutru sau slab alcalin, care se pot obține prin diverse tipuri de reacții ale grupărilor
5 funcționale (hidroxil, acetamidă și amină) prezente de-a lungul lanțului polimeric al chitosanului.
Progresul în acest domeniu este rapid și poate fi exploatat pentru aplicații ale derivaților de
7 chitosan în fabricarea hârtiei și în conservarea documentelor pe suport papetar.

 În prezent, derivații de chitosan solubili în apă sunt studiați intens ca aditivi
9 antimicrobieni pentru obținerea unor materiale (hârtie, textile, bio-materiale, ș.a) cu potențial
minim de infecție microbiană. Totuși, o recenzie recentă privind cercetările asupra chitosanului
11 și derivaților de chitosan include numai 4 studii (din totalul de 100) referitoare la interacțiunile
derivaților de chitosan cu materialele celulozice. În baza cunoștințelor noastre, singurele
13 cercetări care vizează utilizarea derivaților de chitosan solubili în apă ca materiale de
consolidare și conservare a documentelor de arhivă se referă la carboximetilchitosan, care a
15 fost sintetizat printr-o metodă brevetată pentru alte domenii și a fost evaluat ca agent de
consolidare a hârtiei de arhivă în cadrul colectivului din care fac parte autorii acestei propuneri
17 de brevet (Ardelean E. și colab., 2011). De asemenea, studiile prezentate de Lupei M., în teza
de doctorat “Cercetări privind sinteza unor aditivi multifuncționali pentru aplicații la fabricarea
19 hârtiei”, rezumatul tezei de doctorat, 2012, s-au concentrat pe sinteza și caracterizarea unor
derivați de chitosan cu capacitate de hidrofobizare a hârtiei și de îmbunătățire a rezistenței
21 mecanice a hârtiei, cu aplicare la suprafața sau în masa hârtiei; studiile au fost efectuate pentru
tratamente cu chitosan alchilat cu alchil C8, dar și C10, respectiv C12. Teza descrie sinteza și
23 caracterizarea unor derivați de chitosan cu densitate de sarcină mare pentru coagulare/
floculare, prin introducerea azotului cuaternar în chitosan printr-o reacție de substituție
25 nucleofilă a chitosanului cu clorură de (3-cloro-2-hidroxiopropil)N,N-trimetil-amoniu. Studiile
efectuate au concluzionat că atât aminarea reductivă a chitosanului, cât și cuaternizarea
27 azotului din molecula de chitosan au condus la obținerea unor derivați care îi recomandă pentru
utilizare ca aditivi în domeniul papetar. Astfel, derivații alchilați ai chitosanului, între care și
29 chitosanul alchilat cu o grupare alchil C8, au proprietăți barieră bune la apă comparativ cu
chitosanul nemodificat, capacitatea de absorbție a apei scade și proprietățile de rezistență ale
31 hârtiei sunt influențate în bine, de asemenea. Un alt studiu asupra proprietăților hârtiei aditivată
cu derivați de chitosan, Bălan, T. și colab., “Improving barrier and strength properties of paper
33 by multilayer coating with bio-based additives”, Cellulose Chem. Technol., 49 (7-8), 607-615
(iulie-august 2015), a fost efectuat în scopul evaluării capacității de creștere a rezistenței
35 mecanice și a proprietăților barieră ale unor aditivi pe bază de chitosan solubili în apă, derivați
cu funcționalități specifice: alchil-chitosan, carboximetil-chitosan, chitosan cuaternar, aceștia
37 urmând să fie aplicați în domeniul hârtiei de ambalaj. Au fost testate probe de derivați de
chitosan, alchil-chitosan, carboximetil chitosan, respectiv chitosan cuaternar, sub formă de
39 soluție 10g/L în apă, la pH neutru. Studiile efectuate au evidențiat o bună comportare a probelor
cu alchil-chitosan în ceea ce privește hidrofobicitatea probelor de hârtie pe care a fost aplicat,
41 comparativ cu ceilalți doi derivați de chitosan testați care măresc rezistența mecanică a hârtiei
pe suprafața căreia au fost aplicați. În plus, față de acest document, sunt relevante în analiza
43 comparativă efectuată și referințele 16, 21 și 23 citate.

 Studii privind conservarea documentelor vechi prin tratamente cu carboximetil chitosan
45 au fost realizate și prezentate de Ardelean, E. și colab., “Carboxymethyl-chitosan as
consolidation agent for old documents on paper support”, European Journal of Science and

RO 131122 B1

Theology, decembrie 2009, vol. 5, nr. 4, 67-75. Astfel, s-au studiat efectele tratamentului aplicat documentelor vechi cu carboximetil-chitosan. S-a constatat că acesta nu îmbunătățește doar rezistența la tracțiune și la rupere a hârtiei, ci menține și aceeași capacitate de absorbție a apei ca a carboximetilcelulozei, și are proprietăți antifungice. 1 3

Studiile anterioare au arătat că hârtia consolidată cu carboximetil-chitosan are proprietăți de rezistență apropiate de cele obținute prin utilizarea metilcelulozei și mult mai bune decât în cazul acetatului de chitosan, dar aplicat ca singur aditiv nu produce reînclieirea hârtiei. În concluzie, se poate aprecia că metodele de modificare a chitosanului, dezvoltate pentru domenii de vârf (medicină, industria alimentară, cosmetică) pot fi adaptate pentru a obține derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu funcții multiple în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar și în tratarea la suprafață a hârtiei. 5 7 9 11

Metodele tradiționale pentru aplicarea materialelor de reînclieiere/consolidare sunt pensularea, imersarea și pulverizarea. Alte alternative se referă la montarea documentului pe o masă cu vacuum și aplicarea polimerului prin pensulare sau pulverizare, sau la flotarea foii de hârtie la suprafața soluției de polimer. Fiecare metodă are aplicații specifice unor tipuri de documente, cu avantaje și dezavantaje (AIC, 2015). 13 15

Metoda prin pensulare se utilizează în special atunci când aplicarea polimerului este necesar să se facă pe o singură față sau când imersia nu este recomandată datorită existenței unor acoperiri ale hârtiei originale (de exemplu strat de cretare) sau a unor tratamente anterioare de conservare. Principalele dezavantaje ale aplicării polimerului prin pensulare sunt: distribuția neuniformă a masei de polimer pe suprafața tratată, efect care se accentuează în cazul soluțiilor de viscozitate mare; lipsa controlului cu privire la cantitatea de polimer depus pe unitatea de suprafață, ceea ce poate determina repetarea aplicării și accentuarea neuniformității cu formarea de zone cu luciu diferit; dacă pensularea se face prin intermediul unei foi de hârtie foarte subțire și poroasă sau a unei site din țesătură de mătase sau poliester, caz în care depunerea este mult mai uniformă, dar îndepărtarea suportului intermediar produce tensiuni serioase în obiectul tratat și poate provoca deteriorări. 17 19 21 23 25 27

Metoda prin imersie constă în plasarea foii de hârtie într-o cuvă cu soluție de polimer, al cărei volum trebuie să fie suficient de mare pentru a acoperi complet obiectul, prin intermediul unui suport din material poliesteric. Imersarea se face până la saturația foii cu soluție de polimer și, în mod evident, durata de imersare este influențată substanțial de proprietățile suportului papetar, putând varia de la circa 5 min, în mod obișnuit, până la 30...45 min. Principalul avantaj al acestei metode este distribuția relativ uniformă a polimerului atât în masa hârtiei, cât și la suprafață. Cu toate acestea, metoda prezintă unele dezavantaje care limitează mult aplicațiile acesteia: cantitatea de polimer preluată nu poate fi controlată, deoarece este influențată puternic de proprietățile suportului papetar, care, în cazul documentelor vechi, variază în limite largi, chiar și de la o foaie la alta, și aceste variații conduc la efecte nedorite, precum rigidizarea excesivă a foii în cazul absorbției unor cantități prea mari de polimer în structura internă sau lipsa efectelor dorite cu privire la proprietățile de barieră în cazul depunerii unor cantități prea mici de polimer la suprafață; documentele pe hârtie subțire (gramaj redus) și cu grad de deteriorare relativ mare nu pot fi tratate prin imersie, deoarece rezistența în stare umedă a hârtiei imersate în soluții apoase scade foarte mult și obiectul poate fi deteriorat în timpul manipulării; de asemenea, hârtia imersată în soluții de esteri celulozici (MC, CMC) este foarte alunecoasă și se manipulează cu dificultate în stare umedă. 29 31 33 35 37 39 41 43

Metoda prin pulverizare permite să se aplice cantități foarte mici de agent de reînclieiere, deoarece acesta rămâne mai mult la suprafață, fără să penetreze în structura hârtiei. Astfel, metoda este recomandată în special în cazurile în care designul (media) este delicat și cantitatea de polimer depus trebuie să fie minimă, fără să producă umezirea accentuată. 45 47

RO 131122 B1

1 Dezavantajele metodei sunt: distribuția la suprafața hârtiei este total aleatorie și conduce la
abateri mari ale proprietăților nu numai de la o foaie la alta, dar și pentru aceeași foaie.

3 În esență, dezavantajele și limitele metodelor curente de aplicare a materialelor de
reînclieiere/consolidare sunt: imposibilitatea controlului gramajului materialului depus (g/m^2);
5 distribuția neuniformă a materialului în masă și la suprafața hârtiei care conduce la lipsa
predictibilității efectelor finale ale tratamentului de conservare; niciuna din metode nu poate fi
7 aplicată pentru toate tipurile de suport, fiecare fiind recomandată pentru anumite tipuri de
suporturi papetare.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea solubilității chitosanului
în apă la pH neutru cu scopul utilizării acestuia la fabricarea unor materiale de conservare și
11 consolidare a documentelor vechi pe suport papetar, aplicate multistrat, uniform, cu ajutorul unui
dispozitiv semiautomat, prin adaptarea tratamentului la cerințele de conservare ale
13 documentului.

15 Produsul de conservare pe bază de derivați de chitosan, cu aplicații în conservarea
patrimoniului pe suport papetar, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea
că este constituit din straturi succesive de derivați de chitosan selectați dintre chitosan
17 cuaternar și carboximetilchitosan, ca agent de consolidare a structurii hârtiei cu proprietăți
antibacteriene și alchilchitosan, ca agent de hidrofobizare a suprafeței hârtiei cu proprietăți
19 antifungice.

Într-o variantă preferată, produsul de conservare conform invenției cuprinde chitosan
21 cuaternar obținut prin reacția chitosanului cu masă moleculară $1 \dots 5 \cdot 10^6$ g/mol și grad de
acetilare 15...20%, cu o sare cuaternară de amoniu, cum ar fi 2-hidroxipropil, N, N, N-trimetil-
23 amoniu, rezultând un derivat cu indice de substituție 1,0, de preferință 0,7...0,9.

Într-o altă variantă preferată, produsul de conservare conform invenției cuprinde
25 carboximetilchitosan obținut prin reacția chitosanului de masă moleculară $0,5 \dots 3 \cdot 10^5$ g/mol și
grad de acetilare 10...15% cu acid monocloracetic în mediu alcalin, rezultând un derivat cu
27 indice de substituție mai mic de 1,0, de preferat 0,6...0,9, și substituție preponderentă la
gruparea hidroxil primară.

Într-o ultimă variantă preferată, produsul de conservare conform invenției cuprinde alchil-
29 chitosan obținut prin alchilarea reductivă a chitosanului cu masă moleculară $1 \dots 3 \cdot 10^5$ g/mol și
31 grad de acetilare 10...20% cu o alchil-aldehidă cu lanț alchil de 3...16 atomi de carbon,
preferabil 8...12, rezultând un derivat cu un indice de substituție de ordinul 0,01...0,1, de preferat
33 0,02...0,05.

Metoda de aplicare produsului de conservare protectivă a documentelor vechi pe suport
35 de hârtie conform invenției, constă în aceea că se aplică un prim strat, constând dintr-un derivat
de chitosan pentru consolidarea structurii hârtiei, sub formă de soluție apoasă al cărei volum
37 și concentrație se stabilesc pentru a asigura un gramaj al acoperirii de 0,3...1,2 g/m^2 /față, de
preferință 0,5...0,8 g/m^2 /față, și se distribuie la suprafața hârtiei prin deplasarea baghetei de
39 egalizare a unui aplicator semiautomat cu o viteză de 2...12 m/s, de preferință 3...8 cm/s, după
care documentul se transferă pe o suprafață poroasă, cum ar fi hârtie de filtru sau carton
41 absorbant, și se usucă la aer până la dispariția completă a luciului de apă de la suprafață,
urmată de uscarea timp de 3...8 min, de preferință 4...5 min, pe un uscător foto, apoi se aplică
43 al doilea strat de conservare protectivă, urmând aceleași secvențe ca în cazul primului strat și
ajustând concentrația soluției de alchilchitosan, astfel încât să permită realizarea unui gramaj
45 de 0,3...1,2 g/m^2 /față, de preferință 0,5...0,8 g/m^2 /față, și o viteză de deplasare a baghetei de
egalizare în domeniul 0,6...1,2 m/s, de preferință 0,7...1,0 m/s.

RO 131122 B1

Într-o variantă preferată, metoda de aplicare a produsului de conservare conform invenției se realizează cu ajutorul unui aplicator semiautomat prevăzut cu o baghetă de egalizare montată pe un cărucior, acționat de un motor pas cu pas prin intermediul unui microcontroler programabil și un dispozitiv de acționare pentru a realiza o mișcare de translație și, respectiv, deplasarea baghetei de-a lungul foii cu o viteză prestabilită, de preferință 3...8 cm/s, care asigură distribuția uniformă a soluției de polimer la suprafața hârtiei într-un timp de ordinul a 2...6 s pentru o foaie de hârtie de tip A4.

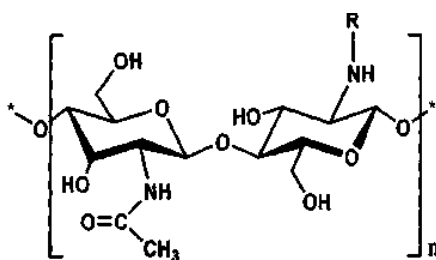
Un prim obiectiv al invenției este acela de a utiliza materiale noi de conservare bazate pe derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru și multifuncționali, într-o manieră care să permită consolidarea durabilă a structurii, simultan cu funcționalizarea suprafeței hârtiei pentru a înlătura principalele dezavantaje ale utilizării derivaților de celuloză, în special sensibilitatea la apă/vapori de apă și la atacul microbian, cu menținerea principalelor avantaje ale acestora, respectiv compatibilitatea cu suportul celulozic și îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică prin mecanisme care nu produc modificări vizibile ale obiectului și nu împiedică cu nimic tratamente ulterioare de conservare.

Al doilea obiectiv al invenției este acela de a îmbunătăți substanțial metoda de aplicare a materialelor de conservare prin utilizarea unui dispozitiv semi-automat în cadrul metodei de aplicare multistrat a materialelor de conservare, care permit adaptarea tratamentului la cerințele de conservare ale documentului, eliminând astfel principalele dezavantaje ale metodelor tradiționale de aplicare, în special lipsa de control a gramajului acoperirii (g/m^2) și neuniformitatea distribuției polimerului la suprafața hârtiei, precum și durata mare de contact a suportului cu soluția apoasă de polimer.

Realizarea acestor obiective ar permite utilizarea unor noi materiale de conservare bazate pe derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, care să asigure funcții multiple în conservarea documentelor pe suport papetar, respectiv reînclierea pentru reducerea interacțiunilor cu apa și vaporii de apă și consolidarea structurii pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică, simultan cu protecția antimicrobiană și crearea unei bariere la trecerea gazelor și la absorbția apei, și care pot fi combinate într-o manieră care să corespundă cerințelor de conservare ale obiectului de patrimoniu.

În scopul acestei invenții, chitosanul se modifică în mod controlat prin metode cunoscute pentru obținerea următorilor derivați:

1) N - alchilchitosanul - ACh (cu structura chimică prezentată mai jos) se sintetizează prin metoda de alchilare reductivă, care este descrisă frecvent în literatură (Rinaudo M, 2006; Desbrieres și colab., 1996). Până în prezent, singurele studii privind posibilitatea de modificare a chitosanului prin alchilare pentru aplicații ca aditiv multi-funcțional la fabricarea hârtiei, inclusiv pentru înclierea (hidrofobizarea) hârtiei, s-au realizat în cadrul colectivului care propune acest brevet (Nicu și colab., 2013; Bobu et. al., 2011).



Structura chimică generală a N-alchil chitosanului (ACh)

RO 131122 B1

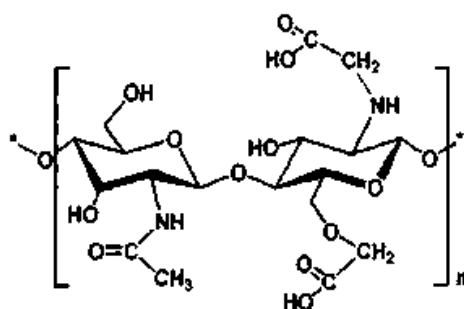
1 Pentru aplicații în conservarea documentelor de arhivă, ACh-ul este proiectat în special
2 pentru a asigura barieră la apă și vapori de apă și rezistență la atacul microbian, scop pentru
3 care trebuie să întrunească următoarele caracteristici:

4 a) lungimea lanțului hidrocarbonat (alchil) de 4...16 atomi de carbon, preferabil 8...12
5 ($C_8...C_{12}$), astfel încât să permită o mobilitate bună și orientarea acestuia către exterior pentru
6 a reduce hidrofilia suprafeței și pentru a conferi barieră la umiditate;

7 b) indicele de substituție (numărul de grupări alchil introduse pe unitatea structurală a
8 chitosanului) în domeniul 0,01...0,1, de preferat 0,02...0,05, astfel încât să nu existe împiedicări
9 sterice care ar putea limita orientarea grupelor alchil spre exterior și totodată, derivatul să aibă
10 densitate de încărcare cationică mare, dat fiind faptul că substituția are loc preponderent la
11 grupa amino primară;

12 c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici:
13 masă moleculară medie (în domeniul $1...5 \cdot 10^5$ g/mol, de preferat $1...3 \cdot 10^5$ g/mol), astfel încât
14 derivatul substituit să se dizolve ușor în apă și să asigure hidrofobizarea suprafeței fibrelor
15 celulozice la consum foarte mic; grad de acetilare mic (de ordinul 15...25%, de preferat
16 10...20%), astfel încât ACh-ul să prezinte încărcare cationică la pH neutru și, respectiv,
17 activitate de inhibare a fungilor.

18 2) *N,O* - Carboximetilchitosanul - CCh (cu structura chimică prezentată mai jos) se
19 obține printr-o metodă similară cu cea pentru sinteza carboximetilcelulozei, care se bazează pe
20 reacția chitosanului cu acidul monocloracetic, în prezența unui baze puternice (NaOH), utilizând
21 alcool izo-propilic cu rol de co-solvent (Hayes, 1986). Metoda de sinteză este simplă și permite
22 obținerea unor derivați cu proprietăți adecvate diferitor domenii de utilizare, ceea ce explică și
23 faptul că diferite sortimente de carboximetilchitosan sunt deja comercializate de unele companii
24 din China (www.chemicalbook.com).



25
26
27
28
29
30
31
32
33 Structura chimică generală a *N,O* - carboximetil-chitosanului (CMCh)

34 Pentru aplicații în conservarea documentelor de arhivă, CCh-ul este proiectat în special
35 pentru a asigura consolidarea structurii, rezistență la absorbția gazelor și rezistență la atacul
36 microbian, în special față de bacterii gram-pozitive și gram-negative, și în acest scop trebuie să
37 întrunească următoarele caracteristici:

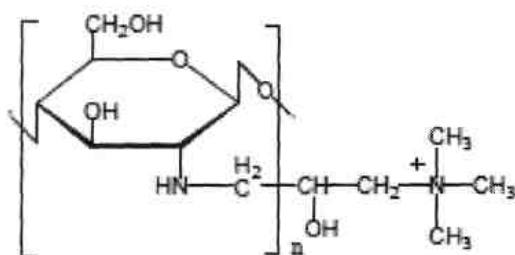
38 a) indice de substituție - IS (numărul de grupări carboximetil introduse pe unitatea
39 structurală a chitosanului) mai mic de 1,0, preferabil de ordinul 0,6...0,9, astfel încât derivatul
40 să aibă solubilitate bună în apă la pH neutru-slab alcalin;

41 b) substituția trebuie să fie preponderent la gruparea hidroxil primară (proces controlabil
42 în principal prin raportul chitosanacid monocloracetic), astfel încât produsul obținut să aibă
43 caracter amfoter (grupe anionice - carboximetil și grupe cationice - amino primare în proporții
44 apropiate), care asigură realizarea de acoperiri uniforme cu permeabilitate mică la gaze și care
45 pot fixa poluanți din atmosferă sau imobiliza componenți ai cernelurilor prin reacții de
46 complexare, și, de asemenea, pot conferi activitate antibacteriană atât față de bacteriile gram-
47 pozitive, cât și gram-negative;

RO 131122 B1

c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici: 1
masă moleculară medie spre mică (în domeniul $0,5...3 \cdot 10^5$ g/mol, de preferat $1...2 \cdot 10^5$ g/mol), 2
astfel încât derivatul obținut să se dizolve ușor în apă și să dea soluții clare, și totodată să aibă 3
potențial de consolidare a structurii hârtiei, întrucât potențialul de a forma legături cu fibrele 4
celulozice crește cu mărirea masei moleculare a polimerului; având în vedere gradul de 5
substituție relativ mare, gradul de acetilare al chitosanului trebuie să fie mic (de ordinul $5...20\%$, 6
de preferat $10...15\%$); 7

3) Chitosanul cuaternar - QCh (cu structura chimică prezentată mai jos) se obține 8
printr-o metodă descrisă în literatură (Daly & Manuszak-Guerrini, 2001) care se bazează pe 9
reacția de substituție nucleofilă a chitosanului cu o sare cuaternară de amoniu. În scopul acestei 10
invenții, pe lângă solubilitatea în apă, s-a urmărit obținerea unui derivat de chitosan cu activitate 11
antimicrobiană sporită (în special față de bacterii gram-pozitive și fungi) și cu proprietăți de 12
consolidare a hârtiei foarte bune, cu următoarele particularități: 13



Structura chimică a QCh (3-trimetilamoniu-2-hiroxipropil-N-chitosan) 15

a) gruparea cuaternară de amoniu introdusă în moleculă este de tipul 2-hidroxiopropil, 16
N, N, N-trimetil-amoniu (cunoscut ca produs comercial sub denumirea de Quat 188), astfel încât 17
derivatul să prezinte încărcare cationică independentă de pH, preferabil în domeniul 2-4 meq/g, 18
care să-i confere capacitate de inhibare a fungilor și bacteriilor gram-negative; 19

b) indice de substituție - IS (numărul de grupe cuaternare de amoniu introduse pe 20
unitatea structurală a chitosanului) în jur de 1,0, preferabil de ordinul $0,7...0,9$, astfel încât 21
derivatul să aibă solubilitate bună în apă și viscozitate adecvată a soluțiilor de tratare la 22
suprafață; IS poate fi variat prin raportul chitosan:Quat 188; 23

c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici: 24
masă moleculară medie spre mare (în domeniul $10^6...10^7$ g/mol, de preferat $3...5 \cdot 10^6$ g/mol), 25
astfel încât derivatul să aibă proprietăți foarte bune de consolidare a structurii hârtiei și, de 26
asemenea, proprietăți adezive; grad de acetilare de ordinul $15...25\%$, de preferat $15...20\%$, 27
astfel încât să se asigure substituția preponderent la grupele amino primare. 28

A doua problemă pe care o rezolvă invenția este îmbunătățirea substanțială a metodei 29
de aplicare a materialelor de conservare prin utilizarea unui dispozitiv semiautomat care să 30
asigure aplicarea controlată a soluțiilor de polimer și realizarea unor acoperiri uniforme pe toată 31
suprafața hârtiei, de gramaj (cantitatea de polimer în g s.u. preluată pe unitatea de suprafață, 32
în g/m^2), într-un timp foarte scurt, ce limitează substanțial interacțiunile suportului celulozic cu 33
soluția apoasă, și prin dezvoltarea unei metode de depunere multistrat pentru adaptarea 34
tratamentului la cerințele de conservare ale documentului. 35

Aplicatorul semiautomat, realizat prin autodotare, are la bază combinarea sistemului de 36
funcționare a unui scanner (căruciorul care se deplasează de-a lungul foii ce se scanează, a 37
cărui viteză este reglată automat) cu metoda manuală folosită în laborator pentru tratarea la 38
suprafață a hârtiei cu soluții de polimer sau cu formule de cretare a hârtiei, prin folosirea unei 39
baghete Meyer ce constă dintr-o bară din oțel inox, pe care este înfășurat în spirală un fir din 40
oțel inox. Aplicarea manuală cu bagheta Meyer constă în montarea foii pe o placă de sticlă, 41
așezarea baghetei la capătul superior al foii, dozarea soluției de polimer în fața baghetei și 42
deplasarea manuală a baghetei de-a lungul foii. Metoda manuală cu bagheta Meyer poate fi 43

RO 131122 B1

1 folosită și în tratamente de conservare, dar la fel ca în cazul metodelor tradiționale, aplicarea
2 manuală este influențată puternic de unii factori subiectivi în relație cu presiunea exercitată pe
3 foaia de hârtie și viteza de deplasare a baghetei, care fac ca depunerea să nu fie perfect
4 uniformă, iar suportul papetar să fie supus unor tensiuni necontrolate care nu pot fi suportate
5 de unele documente vechi ce prezintă deteriorări (ex. hârtia este foarte subțire, are porozitate
6 mare, a pierdut agentul de înclieiere, sau prezintă deteriorări fizice).

7 Aplicatorul semiautomat (figură) utilizat pentru aplicarea produsului de conservare, este
8 constituit din bagheta de egalizare **1** ce se deplasează prin translație de-a lungul foii **2** așezate
9 pe masa aplicatorului **3** cu ajutorul unui cărucior recuperat de la un scanner ieșit din funcțiune.
10 Sistemul de deplasare al baghetei de egalizare constă din șinele de rulare **4**, fixate cu șuruburi
11 la ambele capete pe pereții laterali ai sașului **5**. Motorul pas cu pas **6** și întinzătorul de curea
12 **7** sunt montate pe sașiu prin intermediul unui profil de aluminiu **8** cu secțiune pătrată. Sania
13 culisantă **9**, fixată pe patru lagăre de alunecare **10**, este antrenată în mișcare de translație de-a
14 lungul șinelor de rulare **4** de către motorul pas cu pas **6**, prin intermediul curelei de transmisie
15 **11**. Mișcarea curelei este transmisă către sania culisantă prin elementul de fixare a acesteia pe
16 sania **12**. Partea de control electronic a aplicatorului automat constă dintr-un micro-regulator
17 programabil și un driver pentru motoare pas cu pas. Parametrii de funcționare, cum sunt viteza
18 de deplasare a barei de egalizare sau capetele cursei, se reglează conectând microcontrolerul
19 la computer prin port USB. Metoda de lucru constă în: așezarea foii de hârtie pe masa
20 aplicatorului (un suport rigid cu suprafață perfect netedă constând dintr-o placă din sticlă, care
21 alternativ poate fi acoperită cu un strat de cauciuc siliconic sau latex pentru o aderență mai
22 bună a hârtiei și, respectiv, menținerea planeității foii în cazul unor documente vechi cu grad de
23 deteriorare avansat); dozarea soluției de polimer (de exemplu DCh) sub forma unui jet de
24 grosime constantă pe lățimea foii de hârtie, utilizând o seringă gradată; se dă comanda de
25 deplasare a baghetei cu viteză prestabilă pentru a realiza durate de contact cât mai mici între
26 hârtie și soluție (de exemplu 2...6 s pentru o foaie de hârtie de format A4) care distribuie uniform
27 soluția de polimer pe toată suprafața foii și apoi revine automat în poziția inițială. În acest
28 sistem, gramajul acoperirii poate fi stabilit cu precizie de $\pm 0,02 \text{ g/m}^2$, calculând volumul soluției
29 de concentrație prestabilă pentru tipul de polimer utilizat, în funcție de suprafața probei ce
30 trebuie tratată. Viteza de deplasare a căruciorului se stabilește în funcție de proprietățile
31 suportului, în principal capacitatea de absorbție a apei, astfel încât distribuția soluției de polimer
32 să se realizeze într-un interval de timp cât mai scurt și uniform pe toată suprafața.

33 Metoda de depunere multistrat a derivaților de chitosan constă în depunerea succesivă
34 a 2...3 straturi de polimer de același tip sau cu proprietăți complementare, fără a modifica
35 gramajul depunerii comparativ cu aplicarea într-un singur strat. În scopul acestei invenții,
36 metoda se bazează pe combinarea a cel puțin doi derivați de chitosan în straturi succesive cu
37 gramaj controlat, astfel încât tipul de derivat și gramajul fiecărui strat să fie adaptate la cerințele
38 de conservare ale documentului de arhivă. Metoda de lucru constă în: alegerea tipului de DCh
39 pentru fiecare strat; prepararea soluțiilor de concentrație adecvată (g DCh/L) pentru fiecare strat
40 în funcție de proprietățile polimerului (în special solubilitatea în apă și viscozitatea soluțiilor);
41 aplicarea primului strat de DCh, care să aibă ca funcții principale consolidarea structurii și,
42 respectiv, îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică importante pentru prelungirea
43 vieții documentului de arhivă; amplasarea foii pe o suprafață poroasă (hârtie de filtru sau carton
44 special) și uscarea la aer până la dispariția completă a luciului de apă de la suprafață, urmată
45 de uscarea finală pe un uscător foto care asigură o ușoară tensionare a foii și, respectiv,
46 eliminarea tendinței de deformare locală sau ondulare a foii care apar în special la hârtiile subțiri
47 și fără conținut ridicat de material de umplere; după uscarea primului strat pe o față, operația
48 se repetă pentru fața opusă; în secvențele următoare se depune al doilea strat, care poate fi
49 din același tip de DCh sau diferit, în funcție de cerințele de protecție la acțiunea factorilor de

RO 131122 B1

poluare exogeni, respectiv de proprietățile de barieră pe care trebuie să le dezvolte suprafața hârtiei. Aplicarea celui de al doilea strat urmează aceleași secvențe ca în cazul primului strat, dar concentrația soluției poate fi adaptată în funcție de gramajul necesar.

Avantajele noilor materiale de conservare pe bază de chitosan și ale procedurii de aplicare a acestora au fost evaluate prin câteva serii de experimente de laborator. Spre exemplificare, tabelul 1 prezintă principalele rezultate ale unei serii de experimente, realizate prin aplicarea derivaților de chitosan (DCh) sub formă de soluții în apă cu pH neutru/slab alcalin pe hârtie model (hârtie de tipar fabricată industrial, netipărită, cu vechime de 17 ani, fabricată la COMCH Călărași, în anul 1997). Acoperirile s-au efectuat cu aplicatorul automat prin depunerea succesivă a două straturi din același tip de DCh, la gramaj total de $1 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$. Pentru comparație, probe din același lot de hârtie au fost acoperite prin pensulare cu soluție de metilceluloză (MC) de concentrație 5 g/L, conform metodelor uzuale de aplicare.

Efectele derivaților de chitosan s-au evaluat prin schimbările produse asupra proprietăților de rezistență mecanică, proprietăților de barieră și a capacității de inhibare microbiană. Proprietățile de rezistență mecanică au inclus indicele de rezistență la tracțiune (IT), alungirea la rupere (AI) și energia absorbită la rupere (TEA) care s-au determinat din înregistrarea curbei forță-alungire pe un dinamometru Zwick-Roell, și numărul de duble îndoiri care s-a determinat pe un aparat Schopper (ISO 5626:1993). Proprietățile de barieră față de apă s-au evaluat prin unghiul de contact (unghi de udare) măsurat cu goniometru Kiowa DCE -1 și prin capacitatea de absorbție a apei la durată de contact de 60 s (Indice Cobb₆₀, Standard Tappi T-441 om-98), iar bariera la trecerea gazelor s-a evaluat prin permeabilitatea la aer, măsurată pe un aparat Gurley (Standard TAPPI T490). Activitatea antimicrobiană a acoperirilor cu derivați de chitosan s-a apreciat cu privire la capacitatea de inhibare a dezvoltării bacteriene (Standard SR EN ISO 846/2000, metoda B), utilizând microorganisme test aparținând genului *Bacillus* (bacterie gram-pozitivă) și *Pseudomonas* (bacterie gram-negativă), și cu privire la inhibarea dezvoltării fungilor (metoda inundării suprafeței mediului de cultură cu suspensie de conidii), utilizând 2 sușe de *Penicillium*, sp.1 și sp. 4) și plasarea fragmentelor de hârtie tratată pe suprafața mediului nutritiv.

Tabelul 1

Efectele DCh asupra proprietăților hârtiei, comparativ cu MC

Tipul de polimer	Rezistența mecanică				Bariera la apă		PA, $\text{cm}^3\text{-g/c m}^2\text{-min -m}^2$	Dezvoltarea microbiană				Grad de alb, %
	TEA, J/m^2		D.I. (nr)		Cobb, g/m^2	UC 0		Fungi (%)		Bacterii		
	L	T	L	T				Penicillinu m1	Penicillinu m4	Bacillus sp.	Pseudomonas sp	
Martor	43±3	62±5	17±3	9±1	46±1,5	97±6	52±3	30	40	+++	+++	84,5±0,5
Ach/ACh	59±4	65±5	19±2	9±1	15±0,5	118±3	10±1	0	0	+-	-	84,3 ±0,1
CCh/CCh	89±5	11±4	44±4	21±2	85±1	93±1	3±1	6	30	+-	-	84,7±0,5
QCh/QCh	102±9	129±8	58±8	25±5	80±2	96±4	13±5	0	20	-	-	84,4±0,2
MC	108±15	136±13	82±16	32±8	83±7	77±6	22±8	15	20	++-	+++	82,2 ±0,6

Legenda: TEA - Energia absorbită la rupere prin tragere; DI - duble îndoiri; L - direcția longitudinală; T- direcția transversală, Cobb - indice de absorbție a apei; UC - unghi de contact; PA - permeabilitatea la aer; Intensitatea dezvoltării microbiene: +++ abundentă; +- medie; +- redusă; --- lipsa dezvoltării.

RO 131122 B1

- 1 Analiza rezultatelor, prezentate în tabelul 1 evidențiază următoarele concluzii:
- 2 - derivații carboximetil (CCh) și cuaternar (QCh) au efecte similare cu ale metilcelulozei
3 (MC) asupra indicilor de rezistență mecanică (creșteri de peste 100%) și a hidrofiliei suprafeței
4 (indicele de absorbție a apei - Cobb₆₀ se dublează și unghiul de udare scade sub 100°). Se
5 precizează că indicii de rezistență mecanică aleși (energia absorbită la rupere - TEA și numărul
6 de duble îndoiri - DÎ) sunt reprezentativi pentru evaluarea durabilității hârtiei și, respectiv, a
7 tratamentelor de reînclieiere/consolidare, deoarece reflectă cel mai bine comportarea hârtiei la
8 sollicitări repetate;
 - 9 - derivatul alchilat (ACh) dă creșteri mai mici ale indicilor de rezistență mecanică (plus
10 30...40% față de martor), dar produce reînclieierea efectivă a hârtiei, respectiv indicele de
11 absorbție a apei se reduce de circa 3 ori și unghiul de contact crește mult peste 100°, ceea ce
12 poate contribui la încetinirea considerabilă a proceselor de îmbătrânire prin crearea unei bariere
13 la interacțiunile hârtiei cu apa și umiditatea din aer, una din principalele cauze ale degradării
14 hârtiei prin reacții de hidroliză;
 - 15 - toți derivații de chitosan, dar în special CCh-ul, dau acoperiri mai uniforme și cu
16 porozitate mai mică decât filmele de MC, ceea ce conferă o barieră mai bună la absorbția
17 gazelor și, respectiv, o protecție efectivă față de acțiunea de degradare a acestora. Unifor-
18 mitatea acoperirilor cu DCh este reflectată și de abaterea standard mult mai mică a indicilor
19 fizico-mecanici, comparativ cu MC care a fost aplicată prin pensulare;
 - 20 - uniformitatea mai bună a acoperirilor cu DCh este determinată în principal de
21 depunerea cu aplicatorul automat și de utilizarea metodei multistrat. În cazul depunerii
22 polimerului cu aplicatorul automat, depunerea aceleiași cantități în două straturi succesive și
23 durata de contact foarte mică între hârtie și soluția de polimer (de ordinul a 3...4 s) determină
24 o migrare parțială și uniformă a primului strat de soluție în structura poroasă a suportului, astfel
25 încât al doilea strat umple porii de la suprafață și formează o peliculă continuă la suprafața
26 fibrelor și a elementelor de design ale obiectului tratat, realizând o barieră la interacțiunea cu
27 agenții poluanți;
 - 28 - toți derivații de chitosan dau acoperiri cu activitate de inhibare a dezvoltării microbiene,
29 în timp ce MC prezintă activitate antifungică limitată și favorizează dezvoltarea bacteriană la fel
30 cu hârtia martor. Activitatea antimicrobiană a acoperirilor cu DCh diferă în funcție de specia de
31 bacterii sau fungi, respectiv ACh-ul inhibă total dezvoltarea fungilor și a bacteriilor gram-
32 negative, dar are efect mai redus asupra bacteriilor gram-pozitive, QCh-ul inhibă total
33 dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive și a celor gram-negative, dar are efect limitat asupra
34 fungilor, iar CCh-ul are efecte de inhibare bacteriană intermediare între ACh și QCh;
 - 35 - derivații de chitosan nu produc modificări sensibile ale gradului de alb al suportului
36 papetar ales ca hârtie model, deoarece gramajul acoperirii este foarte mic și derivații de
37 chitosan sunt de puritate ridicată, în timp ce MC produce o scădere cu 2...3 unități (%).
- 38 Comparativ cu metilceluloza și procedeul de aplicare prin pensulare într-un singur strat,
39 materialele noi pe bază de chitosan și procedeul nou de aplicare prezintă următoarele avantaje:
- 40 - derivații de chitosan pot avea funcții multiple în conservare, și anume: consolidarea
41 structurii și îmbunătățirea consistentă a indicilor fizico-mecanici importanți pentru durabilitatea
42 hârtiei; dezvoltarea barierei la trecerea gazelor și la umiditate în cazul derivatului alchilat (ACh),
43 care poate funcționa ca agent de reînclieiere efectivă pentru a conferi protecție la interacțiunea
44 cu umiditatea; activitate antimicrobiană prin inhibarea fungilor și bacteriilor;
 - 45 - procedeul de aplicare a materialelor de conservare, care include aplicatorul automat
46 și metoda multistrat, are avantajul că permite adaptarea tratamentului de consolidare-
47 conservare la cerințele de conservare ale obiectului de patrimoniu și poate fi aplicat pentru orice
tip de suport papetar. Metodele tradiționale de aplicare a materialelor de conservare într-o

RO 131122 B1

singură fază nu permit controlul efectiv al tratamentului, deoarece, în funcție de proprietățile suportului, soluția de polimer fie migrează prea mult în suport, caz în care consolidarea structurii este bună, dar nu se îmbunătățesc proprietățile de barieră și aspectul suprafeței, fie migrarea este redusă și consolidarea nu este suficient de bună, caz în care stratul depus poate prezenta neuniformități ale suprafeței și modificarea aspectului vizual al obiectului tratat;

- alte avantaje ale procedurii de aplicare care face obiectul invenției sunt simplitatea de aplicare, reproductibilitatea rezultatelor datorată controlului gramajului depunerii și a uniformității distribuției polimerului, eficiența mare de utilizare a materialelor de conservare (raportul efecte/consum specific) și durata de contact foarte mică a suportului papetar cu soluția apoasă de polimer (câteva secunde, comparativ cu zeci sau sute de secunde în cazul metodelor clasice), ceea ce elimină efectele negative ale unor interacțiuni îndelungate dintre hârtie și soluția apoasă de polimer;

- global, principalul avantaj al invenției este că particularitățile funcționale ale fiecărui derivat de chitosan pot fi exploatate complementar prin combinarea lor în două straturi succesive, cu utilizarea unui derivat cu potențial de consolidare pentru primul strat, respectiv CCh sau QCh, și a ACh-ului în al doilea strat pentru a realiza protecție la interacțiunea cu apă și vaporii de apă, barieră la trecerea gazelor și inhibarea dezvoltării fungilor.

Se dau, în continuare, 4 exemple de realizare a invenției, care se referă la 2 tipuri de tratamente de conservare, aplicate pe două probe de hârtie îmbătrânită natural. Cele două grupe de probe de hârtie îmbătrânită natural au fost prelevate din 2 cărți vechi (secolul al XIX-lea) fără valoare de patrimoniu:

A - carte religioasă din secolul al XIX-lea (~ 1884), tipărită cu cerneluri alb-negru și roșu-negru pe hârtie obținută manual, dintr-un amestec de fibre textile; probele de hârtie au fost furnizate de Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași, din arhiva de carte bisericească - Facultatea de Teologie.

B - carte de algebră din secolul al XIX-lea (~ 1870), tipărită cu cerneală roșu-negru pe hârtie fabricată industrial din celuloză înălbită de lemn; probele de hârtie au fost furnizate din depozitul Complexului Muzeal Național Moldova (CMNM) din Iași.

Ambele tipuri de suporturi papetare vechi au fost caracterizate inițial sub aspectul proprietăților fizico-mecanice și al contaminării microbiologice. În urma analizei microbiologice s-au identificat genurile microbiene care contaminatează fiecare tip de suport papetar și s-au izolat de pe aceste probe microorganismele test pentru evaluarea activității antimicrobiene a filmelor de polimeri aplicați la suprafața hârtiei. Pentru bacterii s-au testat speciile *Bacillus sp.* (gram-pozitivă) și *Pseudomonas* (gram-negativă), iar pentru fungi s-au ales speciile *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*. Înainte de aplicarea tratamentelor cu polimeri, probele de hârtie (A, B) sunt decontaminate biologic prin tratare cu timol/alcool etilic, curățate prin spălare repetată cu apă deionizată (pH neutru) și în final deacidificate cu soluție de hidroxid de calciu.

Pentru tratamentele de consolidare-conservare au fost utilizate următoarele materiale:

Metilceluloza (MC) pentru tratament de referință: produs comercial, cu indice de substituție 1,8, solubil în apă la cald (30...35°C); MC s-a aplicat sub formă de soluție în apă la concentrație de 5 g/L, prin pensulare, cu gramaj global al acoperirii apropiat de cel al derivațiilor de chitosan, dar metoda dă abateri standard mult mai mari ($1 \pm 0,2$ g/m²/față);

N-Alchil-chitosan (ACh), obținut în laborator prin alchilarea reductivă (metoda prezentată mai sus) a chitosanului, furnizat de Sigma Aldrich, cu masă moleculară medie ($M_w = 2,375 \cdot 10^5$ g/mol) și grad de acetilare mic (GA = 13,5 %). Alchil-chitosanul obținut s-a utilizat în exemplele ce urmează sub formă de soluție în apă la concentrație 10 g/L, cu pH în jur de 7,2;

N;O-Carboximetil-chitosan (CCh), obținut în laborator prin carboximetilarea chitosanului cu acid monocloracetic în condiții care au condus la obținerea unui derivat cu caracter amfoter;

RO 131122 B1

1 chitosanul de plecare a fost furnizat de Sigma Aldrich, cu masă moleculară medie ($1,33 \cdot 10^5$)
și grad de acetilare mic (16%); CCh-ul s-a utilizat sub formă de soluție în apă, la concentrație
3 de 10 g/L, care are pH în jur de 7,8;

Chitosan cuaternar - QCh, obținut prin substituția parțială a grupei amino primare cu o
5 unitate de sare cuaternară de amoniu, utilizând ca reactant clorura de 2-hidroxiopropil, N, N, N-
7 trimetil-amoniu (Quat 188). Chitosanul de plecare, furnizat de Sigma Aldrich, a fost ales cu
masă moleculară mare ($7,56 \cdot 10^5$ g/mol) și grad de acetilare mic spre mediu (DA = 20,8%).
Derivatul cuaternar s-a utilizat în exemplele următoare, sub formă de soluție de concentrație
9 10 g/L, cu pH în jur de 6,8.

Exemplul 1

11 Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte bisericească” (proba A), cu format
300 x 210 mm, curățate prin spălare și decontaminate biologic, s-au tăiat pe latura mare în câte
13 2 părți egale, păstrând din fiecare foaie o parte fără tratament de conservare, notată ca martor
(A0) și cealaltă parte pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a
15 aplicat mai întâi pe o față și după uscare pe fața opusă un strat de chitosan carboximetilat - CCh
(2 ml soluție apoasă de concentrație 10 g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus,
17 asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; urmând același procedeu,
s-a aplicat al doilea strat, constând din chitosan alchilat - ACh, la același gramaj al acoperirii -
19 de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; probele acoperite au fost notate cu A-CCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 2

21 Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte bisericească” s-au pregătit ca în
exemplul 1, respectiv 10 părți fără tratament de conservare (martor) și 10 părți pentru acoperire
23 cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după
uscarea pe fața opusă un strat de chitosan cuaternizat - QCh (2 ml soluție apoasă de con-
25 centrație 10 g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii
de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din
27 chitosan alchilat - ACh, la același gramaj al acoperirii - de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; probele
acoperite au fost notate cu A-QCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 3

29 Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte algebră” (proba B), cu format 270 x
31 x 440 mm (cartea este constituită din fascicule în care foile de acest format sunt pliate și cusute
pe mijlocul laturii de 270 mm) curățate prin spălare și decontaminate biologic, s-au tăiat pe
33 latura mare în câte 2 părți egale, păstrând din fiecare foaie o parte fără tratament de con-
servare, notată ca martor (B0) și cealaltă jumătate pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe
35 fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după uscare pe fața opusă un strat
de chitosan carboximetilat - CCh (3,5 ml soluție apoasă de concentrație 10 g/L) prin metoda de
37 aplicare semiautomată descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/
față; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din chitosan alchilat - ACh,
39 la același gramaj al acoperirii - de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; probele acoperite au fost notate
B-CCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 4

41 Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte algebră” (proba B) s-au pregătit ca
43 în exemplul 3, respectiv 10 părți fără tratament de conservare (martor) și 10 părți pentru
acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și
45 după uscare pe fața opusă un strat de chitosan cuaternizat - QCh (3,5 ml soluție apoasă de
concentrație 10 g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii
47 de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din
chitosan alchilat - ACh, la același gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02$ g/m²/față; probele acoperite
49 au fost notate B - QCh/ACh (de la 1 la 10).

RO 131122 B1

Probe de referință: 1

Pentru fiecare tip de suport papetar îmbătrânit natural (A și B) s-a realizat un set de probe de referință, tratate cu metilceluloză - MC. În acest scop, câte 10 foi din „cartea bisericească” (proba A) și, respectiv, din „cartea de algebră” (proba B), curățate și decontaminate biologic, s-au tăiat pe latura mare în două părți egale, din care 10 părți s-au păstrat ca martor (A0 și B0) și 10 părți s-au acoperit cu un strat de MC, utilizând o soluție de concentrație - 5 g/L; MC s-a aplicat prin pensulare, într-un singur strat pe fiecare față a hârtiei, la gramaj de $1 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$. 3 5 7

Probele de hârtie din fiecare set (exemplele 1...4 și probele de referință) au fost condiționate în camera de climatizare (la $23 \pm 1^\circ\text{C}$ și $50 \pm 2\%$ umiditate relativă) timp de 24 h, conform Tappi Standard T 402 sp-08. După condiționare, probele au fost testate cu privire la următoarele proprietăți: 9 11

Proprietăți de rezistență mecanică: indice de rezistență la tracțiune (TI, Nm/g), alungirea la rupere (AI, %), energia absorbită la rupere prin tracțiune (TEA, J/m²); rezistența la îndoire exprimată în numărul de duble îndoiri până la rupere (DI); metodele de măsurare standard care au fost descrise anterior. 13 15

Proprietăți de barieră: unghiul de contact (UC°) și capacitatea de absorbție a apei (Cobb₆₀, g/m²) care s-au măsurat prin metodele descrise anterior. 17

Proprietăți antimicrobiene: Activitatea antibacteriană și antifungică a probelor de hârtie îmbătrânite natural (A0 și B0), decontaminate clasic și acoperite cu polimeri s-a realizat prin metodele descrise anterior pentru testele pe hârtie model. Activitatea antibacteriană s-a evaluat față de *Bacillus sp.* (bacterie gram-pozitivă) și față de *Pseudomonas sp.* (bacterie gram-negativă), iar activitatea antifungică față de *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*, toate speciile de microorganisme s-au izolat de pe probele de hârtie martor (A0 și B0). 19 21 23

Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 pentru proprietățile fizico-mecanice ale probelor de hârtie tratate conform exemplelor 1...2 și, respectiv, 3...4, comparativ cu probele netratate (M) și proba de referință (MC), iar tabelele 4 și 5 prezintă rezultatele evaluării capacității de inhibare microbiană a fiecărui tip de acoperire. Se precizează că indicii de rezistență mecanică sunt dați printr-un singur set de valori, deoarece: probele A sunt din hârtie fabricată manual, în care orientarea fibrelor este întâmplătoare, deci proprietățile de rezistență sunt aceleași pe orice direcție; în cazul probelor B, indicii de rezistență mecanică sunt determinați numai pe direcția transversală, deoarece latura foii pe direcția longitudinală este sub dimensiunea standard necesară la înregistrarea curbei forță-alungire. 25 27 29 31 33

Tabelul 2 35

Efectele tratamentelor de conservare aplicate hârtiei din carte bisericească (A)

Proba	TI, SD Nm/g	AI, SD %	TEA, SD J/m ²	DI, SD Nr.	UC°, SD %	Cobb, SD g/m ²
A0	11±5,5	1,49 ±0,7	9 ±7,0	22±7	79±13	51±5
A-CCh/ACh	19±4,5	2,28 ± 0,7	25±5	44±7	123±3	16±2
A-QCh/ACh	24±7	2,40 ±1,0	31±6	46±10	122±4	18±3
A-MC	21± 8	2,58 ±1,1	26±9	32±12	83±14	54±5

Legenda: TI - indice de tracțiune; AI - alungirea la rupere; TEA - Energia absorbită la rupere prin tragere; DI - duble îndoiri; SD - abaterea standard; UC - unghi de contact; Cobb - indice de absorbție a apei. 43

RO 131122 B1

Tabelul 3

Efectele tratamentelor de conservare aplicate hârtiei din carte de algebră (B)

Proba	TI, SD Nm/g	AI, SD (%)	TEA, SD (J/m ²)	DI, SD Nr.	UC°, SD (%)	Cobb, SD (g/m ²)
B0	16± 1,5	2,62 ± 0,5	28 ±8	7± 1	71,5 ± 14	78 ±9
B-CCh/ACh	23 ±1,2	3,22 ± 0,56	51±5	11±1	119±3	20 ±3
B-QCh/ACh	21 ±0,8	2,68 ± 0,26	29 ±6	7± 1	116±5	20 ±6
B-MC	21,5 ± 1,4	2,97 ± 0,60	45 ±8	8±3	74 ±8	46

Tabelul 4

Efectele tratamentelor de conservare asupra dezvoltării microbiene (A)

Proba	Dezvoltare bacterii		Dezvoltare fungi	
	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
A0	++-	++-	+--	+--
A-CCh/ACh	---	---	---	---
A-QCh/ACh	---	---	---	---
A-MC	++-	++-	++-	---

Tabelul 6

Efectele tratamentelor de conservare asupra dezvoltării microbiene (B)

Proba	Dezvoltare bacterii		Dezvoltare fungi	
	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
B0	---	++-	+++	+--
B-CCh/ACh	---	---	---	---
B-QCh/ACh	---	---	---	---
B-MC	++-	++-	++-	---

Legendă: +++ dezvoltare abundentă; ++- dezvoltare bună; +-- dezvoltare slabă; — absența dezvoltării.

Exemplele prezentate demonstrează clar că aplicarea derivaților de chitosan prin procedeul care face obiectul acestei invenții (aplicator automat și metodă multistrat) permite exploatarea particularităților funcționale ale derivaților de chitosan într-o soluție de conservare mult mai eficientă decât tratamentele clasice cu eteri de celuloză. În general, derivatul din primul strat trebuie să aibă bune proprietăți de consolidare și poate fi carboximetilchitosan (CCh) sau chitosan cuaternar (QCh) în funcție de proprietățile suportului (de exemplu derivatul CCh apare mai eficient pentru proba B, iar QCh pentru proba A) și, eventual, în funcție de speciile de bacterii și fungi ce se dezvoltă frecvent în mediul de expunere/depozitare a documentelor. Al doilea strat, respectiv cel exterior, trebuie să fie întotdeauna de alchilchitosan pentru realizarea de barieră la umiditate și activitate de inhibare a fungilor, efecte protective necesare în toate cazurile.

RO 131122 B1

Revendicări

1

1. Produs de conservare pe bază de derivați de chitosan, cu aplicații în conservarea patrimoniului pe suport papetar, **caracterizat prin aceea că** este constituit din straturi succesive de derivați de chitosan selectați dintre chitosan cuaternar și carboximetilchitosan, ca agent de consolidare a structurii hârtiei cu proprietăți antibacteriene și alchilchitosan, ca agent de hidrofobizare a suprafeței hârtiei cu proprietăți antifungice. 3 5 7

2. Produs de conservare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** chitosanul cuaternar utilizat se obține prin reacția chitosanului cu masă moleculară $1...5 \cdot 10^6$ g/mol și grad de acetilare 15...20%, cu o sare cuaternară de amoniu, cum ar fi 2-hidroxiopropil, N, N, N-trimetilamoniu, rezultând un derivat cu indice de substituție 1,0, de preferință, 0,7...0,9. 9 11

3. Produs de conservare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** carboximetilchitosanul utilizat se obține prin reacția chitosanului de masă moleculară $0,5...3 \cdot 10^5$ g/mol și grad de acetilare 10...15% cu acid monocloracetic în mediu alcalin, rezultând un derivat cu indice de substituție mai mic de 1,0, de preferat 0,6...0,9, și substituție preponderentă la gruparea hidroxil primară. 13 15

4. Produs de conservare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alchilchitosanul utilizat se obține prin alchilarea reductivă a chitosanului cu masă moleculară $1...3 \cdot 10^5$ g/mol și grad de acetilare 10...20% cu o alchil-aldehidă cu lanț alchil de 3...16 atomi de carbon, preferabil 8...12, rezultând un derivat cu un indice de substituție de ordinul 0,01...0,1, de preferat 0,02...0,05. 17 19 21

5. Metodă de aplicare produsului de conservare protectivă a documentelor vechi pe suport de hârtie conform revendicărilor 1...4, **caracterizată prin aceea că** se aplică un prim strat, constând dintr-un derivat de chitosan pentru consolidarea structurii hârtiei, sub formă de soluție apoasă al cărei volum și concentrație se stabilesc pentru a asigura un gramaj al acoperirii de 0,3...1,2 g/m²/față, de preferință 0,5...0,8 g/m²/față și se distribuie la suprafața hârtiei prin deplasarea baghetei de egalizare a unui aplicator semiautomat cu o viteză de 2...12 m/s, de preferință 3...8 cm/s, după care documentul se transferă pe o suprafață poroasă, cum ar fi hârtie de filtru sau carton absorbant, și se usucă la aer până la dispariția completă a luciului de apă de la suprafață, urmată de uscarea timp de 3...8 min, de preferință 4...5 min, pe un uscător foto, apoi se aplică al doilea strat de conservare protectivă, urmând aceleași secvențe ca în cazul primului strat și ajustând concentrația soluției de alchilchitosan, astfel încât să permită realizarea unui gramaj de 0,3...1,2 g/m²/față, de preferință 0,5...0,8 g/m²/față, și o viteză de deplasare a baghetei de egalizare în domeniul 0,6...1,2 m/s, de preferință 0,7...1,0 m/s. 23 25 27 29 31 33

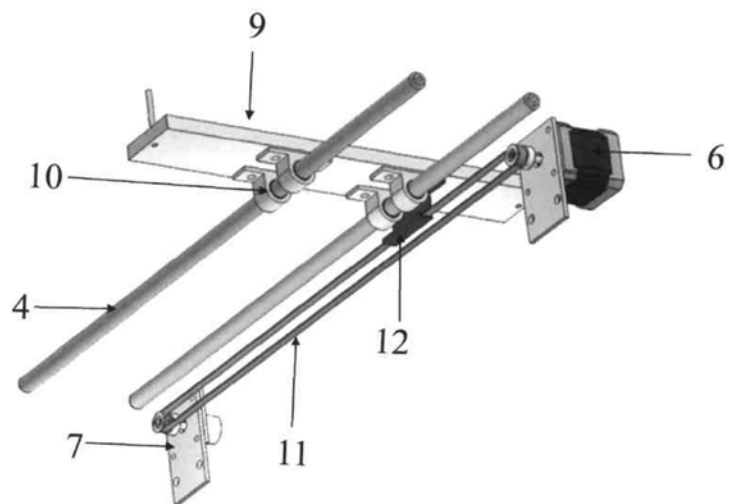
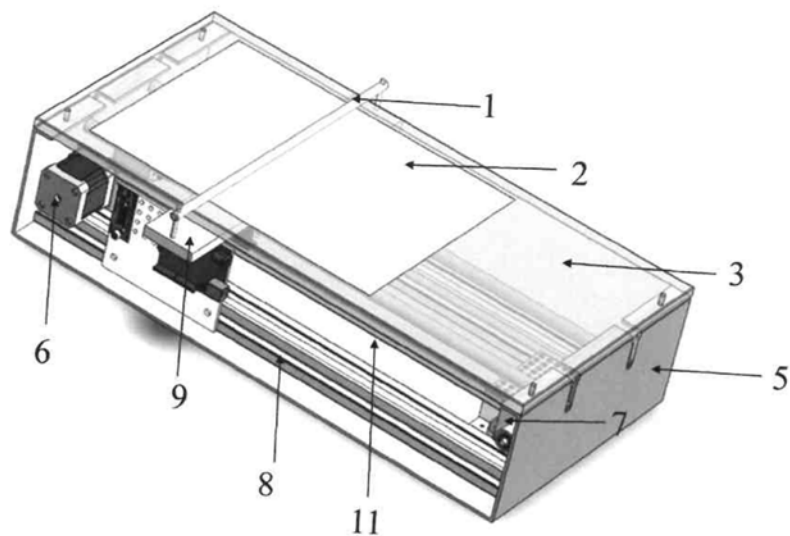
6. Metodă de aplicare a produsului de conservare conform revendicării 5, **caracterizată prin aceea că** se realizează cu ajutorul unui aplicator semiautomat pentru tratarea la suprafață a hârtiei în tratamente de consolidare și conservare a documentelor vechi pe suport papetar prevăzut cu o baghetă de egalizare montată pe un cărucior, acționat de un motor pas cu pas prin intermediul unui microcontroler programabil și un dispozitiv de acționare pentru a realiza o mișcare de translație, și, respectiv, deplasarea baghetei de-a lungul foii cu o viteză prestabilită, de preferință 3...8 cm/s, care asigură distribuția uniformă a soluției de polimer la suprafața hârtiei într-un timp de ordinul a 2...6 s pentru o foaie de hârtie de tip A4. 35 37 39 41

RO 131122 B1

(51) Int.Cl.

C08B 37/08 (2006.01);

D21H 17/24 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 490/2018