



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00074

(22) Data de depozit: 13/02/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2021 BOPI nr. 8/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MUZEUL NAȚIONAL AL UNIRII ALBA  
IULIA (MNUAI), STR.MIHAI VITEAZUL,  
NR.12-14, ALBA IULIA, AB, RO;  
• UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE  
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ  
DIN BUCUREȘTI - USAMVB, BD.MĂRĂȘTI,  
NR.59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• FIERASCU RADU CLAUDIU,  
STR.DUNĂRII, BL.D4, AP.18,  
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;

• FIERASCU IRINA, STR.ION MANOLESCU,  
NR.2, BL.129, AP.49, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BRAZDIS ROXANA-IOANA,  
STR. SG.CONSTANTIN APOSTOL, NR.16,  
BL.C2, AP.512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• BAROI ANDA-MARIA,  
BD.1 DECEMBRIE 1918, NR.38, BL.A140,  
SC.A, AP.13, MANGALIA, CT, RO;  
• STIRBAN ALEXANDRU,  
STR. GOLDIS VASILE, NR.8A, BL.4BCD,  
SC.C, AP.12, ALBA IULIA, AB, RO;  
• LEAHU ARIANA- CODRUȚA,  
PIAȚA ION I.C.BRĂȚIANU, NR.9,  
ALBA IULIA, AB, RO;  
• ORTAN ALINA - RUXANDRA - EUGENIA,  
BVD.LASCĂR CATARGIU, NR.5, AP.1,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SOLUȚIE PULVERIZABILĂ ANTIMICROBIANĂ  
PENTRU RESTAURARE/CONSERVARE SUPORTURI  
DIN PIELE ȘI METODA DE OBTINERE A ACESTEIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o soluție pulverizabilă antimicrobiană utilizată pentru conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport de piele veche, pergament sau piele nouă și la o metodă de obținere a acesteia. Soluția conform invenției este formată dintr-o componentă activă care este un amestec de hidroxiapatită, oxalat de calciu monohidrat și apatită de zinc, compus dintr-un derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost total înlocuit de zinc, în proporții variabile cuprinse între 0,9...1,8/0,9...1,8/0,9...1,8 și utilizat la o concentrație de

1,5...6% agent antimicrobian în soluție, componenta activă fiind dispersată într-o soluție de alcool izopropilic 70% la o concentrație de 5%. Metoda de obținere a soluției conform invenției se realizează prin mojararea mecanică a materialului solid în diverse rapoarte, până la atingerea unor dimensiuni cuprinse între 35...50 μm, urmată de realizarea soluției coloidale în alcool izopropilic 70% în concentrații cuprinse între 1,5...6%.

Revendicări: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2020 00074
Data depozit .....	13-02-2020

## SOLUȚIE PULVERIZABILĂ ANTIMICROBIANĂ PENTRU RESTAURARE/CONSERVARE SUPPORTURI DIN PIELE ȘI METODA DE OBTINERE A ACESTEIA

Prezenta invenție se referă la o soluție pulverizabilă antimicrobiană pe baza unui amestec de hidroxiapatită, oxalat de calciu și apatită de zinc (compus dintr-un derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost total dizlocuit de zinc), utilizat la conservarea/restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport din piele.

Degradarea obiectelor de patrimoniu are cauze complexe și poate afecta uneori chiar ireversibil aceste opere. Biodeteriorarea este efectul activității metabolice a organismelor vii care găsesc condiții optime de dezvoltare pe materialul suport.

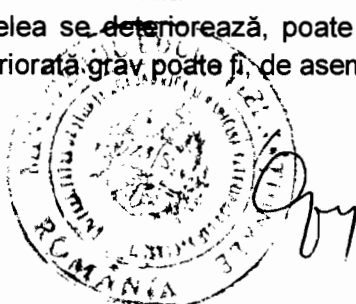
Pielea, ca material organic, este cea mai expusă deteriorării biologice. Condițiile favorabile de temperatură și umiditate precum și lipsa ventilației, pot duce la dezvoltarea mușcăiurilor, iar lipsa unui control riguros, în special în cazul blanurilor, favorizează apariția unor insecte ale caror larve produc serioase deteriorări. În cazuri extreme, când condițiile de umiditate au favorizat acțiunea bacteriilor și dezvoltarea mușcăiurilor, deteriorarea poate ajunge până la distrugerea completă a obiectului.

Expunerea îndelungată la umiditate transformă pielea într-un sirop negru, cu aspect bituminos. În special colecțiile etnografice și cartile vechi trebuie îngrijite pentru a nu apărea pericolul unui atac fungic sau de insecte. Există circa 100 specii de fungi care colonizează cartile și distrug fără discriminare hartie, pergament și piele. Aceștia se propagă prin spori și o mică infestare poate produce milioane de spori, care sunt purtați în diverse locuri unde rămân în așteptarea condițiilor favorabile de dezvoltare, respectiv o umiditate de peste 65% și o temperatură necorespunzătoare. Un alt factor care afectează rezistența pielii față de mușcăiuri este aciditatea. În condiții de umiditate pe piele se dezvoltă puternic fungii, iar materialul de care se prind aceștia constă din particule de praf sau materiale acumulate în piele în timpul prelucrării: uleiuri lubrifiante, compusi de ungere sau finisare.

Pielea de oaie, un material mai puțin durabil și mai stabil în ceea ce privește pielea de vițel sau de capră, este unul dintre cele mai răspândite materiale din istoria legării cărților, mai ales din secolul al XVII-lea, datorită prețului scăzut al pieței. Când coperta cărții este grav deteriorată, manipularea obișnuită a acesteia este aproape imposibilă, fără a provoca atașarea fragmentelor mici sau a "prafului" de piele de la legare și este nevoie de un tratament de restaurare.

Metodele de conservare a materialelor istorice din piele sunt limitate și, adesea, singurele metode posibile pentru conservarea acestora sunt măsurile preventive. Acest lucru se poate datora fragilității sau unicității obiectelor. Deși controlul mediului poate influența foarte mult păstrarea unui obiect deteriorat, un climat și un mediu perfect pot fi greu de realizat, mai ales dacă obiectul urmează să fie afișat sau chiar folosit. În anumite cazuri, trebuie luate măsuri active pentru a împiedica obiectul să se piardă pentru totdeauna. Circumstanțele obiectului pentru care este necesară conservarea trebuie luate în considerare atunci când se alege metoda și nivelul tratamentului. Un obiect în depozitul muzeal are nevoi foarte diferite de unul dintr-o colecție particulară, care este folosit ocazional.

Atunci când pielea se deteriorează, poate deveni fragilă sau pulbere, riscând pierderi materiale. Pielea deteriorată grav poate fi, de asemenea, foarte dificil de curățat sau de reparat,



riscând chiar și alte pagube dacă se încearcă. În aceste cazuri, ar putea fi luată în considerare consolidarea materialului. Există mai mulți consolidanți și metode diferite pentru piele, dar trebuie avut în vedere că multe produse originale au fost produse pentru industria de pielărie, astfel încât nu sunt întotdeauna potrivite pentru conservare.

Fungii (în special mucegaiurile) sunt responsabili de deteriorarea structurii acestor obiecte, a decoratiunilor, și afectează calitatea mediului interior, în final acționând asupra sănătății umane. Tratarea cu ingrediente active precum pentaclorofenol (PCP), tributiloxid (TBTO), carboxilat de zinc, boro-esteri, compoziții pe bază de halogen, aldehydă, acid carboxilic, compuși organometalici, a fost în ultimul timp restricționată, ca urmare a efectelor toxice asupra mamiferelor și fiintelor umane.

Din anii 1970, hidroxipropilceluloza [G. Ruzicka, P. Zyats, S. Reidell, O. Primanis, Leather Conservation-booking leather consolidants, in: M. Kite, R. Thompson (Eds.), Conservation of leather and related materials, Heinemann, Oxford, Elsevier Butterworth, 230–232, 2006] a fost frecvent utilizată pentru consolidarea pieilor. Mai recent, a fost propus un amestec de ceară și rășină acrilică (SC 6000) și utilizat singur sau în amestec cu hidroxipropilceluloza. Aceasta este un eter de celuloză neionic care poate fi dizolvat în etanol. Este utilizat în mod obișnuit în conservarea legăturilor de carte din piele, în general cu rezultate satisfăcătoare. Deși nu penetrează adânc în piele, ea reunește suprafețe sub formă de pudră și fulgi și este adesea folosită în tratarea putregaiului roșu. Dezavantajele sale sunt dezmembrarea, atunci când intră în contact cu acidul sulfuric și legăturile devin destul de rigide în timp.

Pliantex este o rășină acrilică flexibilă utilizată la conservarea a pielii. Ea este mai eficientă în tratarea pieilor fragile, sub formă de pulbere, decât prin frecare, dar nu prezintă și proprietăți antimicrobiene.

Paraloidul B67 și B72 sunt compuși acrilici utilizați nu numai pentru conservarea pielii, ci și pentru alte tipuri de materiale. Acestea sunt rășini dure, cu dezavantajul riscului de a rigidiza pielea dacă se aplică liber. Paraloidul este cel mai frecvent utilizat ca strat de protecție finală și uneori este folosit pentru consolidarea suprafețelor pictate din piele, dar nu prezintă proprietăți antimicrobiene.

SC6000 este un amestec de ceară acrilică cu proprietăți de consolidare utilizat cel mai frecvent ca tratament de suprafață. De asemenea, protejează oarecum pielea de poluanții acizi care cauzează deteriorarea hidrolitică. Printre dezavantajele sale se numără decolorări care pot apărea atunci când nu este aplicată corect, iar filmul dă posibilitatea de stratificare.

**Brevetul US20140234455A1** revendică o compoziție apoasă antimicrobiană pe baza de acizi de rășină de conifere, metodă pentru prepararea sa și utilizarea sa ca agent antimicrobian în domeniul medical și non-medical.

**Brevetul US5306435A** revendică utilizarea unui agent de tratare a obiectelor de piele pe baza de poliuretan, sare a unui metal divalent, surfactanți și alte ingrediente.

**Brevetul CN103571979A** revendică o compoziție antibacteriană pe baza de Tween-80, pentoxid de fosfor, 2-octil-4-izotiazolin-3-one, saponine din ceai, etanol și apă deionizată pentru încetinirea atacului bacterian și îmbătrânirea pielii.

**Brevetul CN104313203A** revendică o compoziție antibacteriană și de înmuiere a pielii obiectelor de patrimoniu bazată pe ulei de ricin și soia, în diverse proporții, Span 80, Tween 80, și polivinilpirrolidonă.



5

**Brevetul CH432119A** revendica o compozitie pe baza de halogen-o-hidroxi-difenil esterii cu rol antimicrobian.

**Brevetul CN104480234A** revendica o compozitie pe baza de lanolina, 2-octil-4-isotiazolina-3-ona si hidrosulfid de sodiu care are si activitate antimicrobiana asupra artefactelor de piele.

**Brevetul CN101664026A** revendica o compozitie fumiganta bazata pe fluorura de sulfurii impotriva deteriorarii cauzate de insecte si mucegaiuri.

In vederea aplicarii pe materialele de patrimoniu, solutia antimicrobiana utilizata nu trebuie să dăuneze sub nici o formă obiectelor, astfel încât să se respecte semnificația estetică și istorică, precum și integritatea fizică a bunurilor, dar în același timp să nu afecteze nici mediul sau oamenii.

Pentru a respecta aceste reguli, scopul acestei inventii este realizarea unei rețete antimicrobiene bazata pe un amestec de compusi apatitici si o sare de calciu in proportie variabila, utilizabila sub forma de spreiere, in restaurarea /conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport de piele, si metoda de obtinere a acesteia.

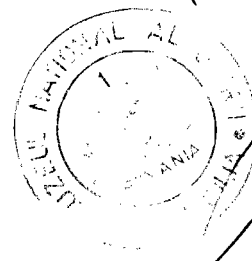
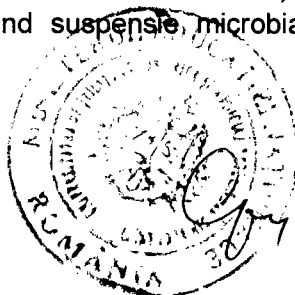
**Problema tehnică pe care o rezolvă** invenția consta în obținerea unui nou tip de agent cu proprietati antimicrobiene, concomitent cu proprietatea de a nu deteriora obiectul de patrimoniu, prin respectarea principiilor mai sus mentionate, ieftin si eficient, fara efecte negative asupra mediului inconjurator.

Solutia pulverizabila antimicrobiana, conform inventiei, este reprezentata de o solutie coloidala (dispersie in alcool izopropilic 70%), de amestec de hidroxiapatita, oxalat de calciu monohidrat si apatita de zinc (compus dintr-un derivat de hidroxiapatita in care calciul a fost total dizlocuit de zinc), in rapoarte variabile 0.9...1.8/0.9...1.8/0.9...1.8), si utilizat la concentratie de 1,5...6‰ ca agent antimicrobian. Pentru obținerea amestecului activ antimicrobian de hidroxiapatita, oxalat de calciu si apatita de zinc, componentele solide se mojarază mecanic până la obținerea unor particule cu dimensiuni de 35...50 μm (determinate prin sitare utilizand site corespunzatoare). Suspensiile sunt ulterior ultrasonate in alcool izopropilic (70%) timp de 30 minute, la frecvența de 20 kHz, amplitudine 80%.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** mentionate mai sus prin aceea că utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane, avand o componenta antimicrobiana usor de sintetizat si netoxica. In plus, componenta antimicrobiana asupra obiectelor este nesemnificativa din punct de vedere estetic, fara influente negative asupra obiectelor tratate.

Solutia propusa a fost testata din punct antimicrobian prin evaluarea calitativa si cantitativa a activitatii antibacteriene,

Pentru testarea calitativa a activitatii antibacteriene a fost utilizata metoda difuzimetrică adaptată, conform recomandarilor Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI - M07-A10), utilizand mediu Mueller Hinton (fără glucoză) agarizat 2% (pH = 7.2 - 7.4), cu grosimea de 4 mm repartizat în placi Petri (Ø = 10 cm); s-a însământat "în pânză" un inocul standardizat reprezentat de suspensia de celule microbiene realizată în apă fiziologică sterilă (AFS), cu densitate standard de  $1,5 \times 10^8$  UFC/ml ajustată nefelometric cu etalon McFarland 0,5 (pentru celulele bacteriene). Ulterior, la suprafata mediului însământat în panza s-au dispus cate 10 μl din fiecare suspensie de testat, in spot iar după difuzia libera a acestora, placile au fost incubate timp de 17-27 h la 37°C. Valorile CMI<sup>a</sup> (concentratie minima inhibitorie) a solutiei testate au fost determinate prin metoda microdilației utilizand suspensie microbiana de *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) si



*Escherichia coli* (ATCC 25922), cu densitatea standard, Mc Farland 0,5 respectiv 1, raportul volumetric dintre volumul de mediu/volumul de suspensie microbiana inoculată fiind de 10/1. Rezultatul calitativ se prezintă sub forma absenței (-) sau prezenței (+) zonei de inhibiție. Concentrația minimă inhibitorie s-a stabilit ca fiind ultima concentrație la care nu s-a observat creștere bacteriană, respectiv apariția turbidității mediului.

Concentrația minimă pentru eradicarea biofilmului a fost testată împotriva liniilor amintite anterior. Celulele microbiene au fost cultivate în plăci cu 96 de godeuri cu mediu lichid și în prezența diferitelor diluții ale compușilor testați, similar metodei de determinare a valorilor CMI. Plăcile au fost golite și spălate de două ori cu AFS. Ulterior, celulele aderate au fost fixate timp de 5 minute, cu 150 $\mu$ L metanol 80%. După îndepărtarea soluției de metanol, plăcile au fost colorate cu soluție alcalină de cristal violet 1% (150  $\mu$ L/godeu) timp de 15 minute. Soluția de colorare s-a îndepărtat apoi plăcile au fost spălate sub jet de apă de robinet. Biofilmele microbiene formate pe plăcile de plastic au fost resuspendate în acid acetic 33% (prin barbotare), iar stabilirea valorilor CMEB (concentrației minime de eradicare a biofilmului) a fost realizată prin metoda spectrofotometrică, respectiv prin măsurarea absorbției la 490 nm, utilizând ELISA reader – model SYNERGY HTX multi-mode reader pe aceleași linii celulare.

Pentru evaluarea efectului asupra obiectelor de patrimoniu din piele naturală, soluțiile au fost pulverizate pe diverse tipuri de materiale (cantitatea de soluție pulverizată 0.2 mL), iar efectele asupra obiectelor de piele au fost evaluate vizual și folosind microscopia optică după 1...72 h.

### Se dau în continuare patru exemple de aplicare a invenției

#### Exemplul 1

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele privind activitatea antimicrobiană a soluției pulverizabile constituită din hidroxiapatita/oxalat de calciu monohidrat/apatita de zinc în raport 1:1:1, utilizată la o concentrație de 5‰.

Tabelul 1

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană					
	<i>Bacillus subtilis</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Cantitativ (CMEB) (mg/mL)	Calitativ (mm)	Cantitativ (CMI) (mg/mL)	Cantitativ (CMEB) (mg/mL)
Etalon (solvent)	-	> 5	> 5	-	> 5	> 5
Soluție antimicrobiană dezvoltată conform invenției	+	0.3125	0.15625	+	0.152635	2.5



**Exemplul 2**

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele privind aplicarea soluției pulverizabile descrise la Exemplul 1 pe obiecte realizate din piele nouă (cu următoarele proprietăți: piele de capră, tăbăcită cu tanini vegetali, culoare - bej, suprafață cu pori).

Tabelul 2

Material/Rezultat	Influențe asupra componentei estetice (Observații vizuale)
Etalon (solvent)	Nu are influența asupra suportului
Soluție antimicrobiană dezvoltată conform invenției	Suprafață cu ușoare modificări de culoare (tentă mai închisă); fără pete și fără depuneri de particule de substanță

**Exemplul 3**

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele privind aplicarea soluției pulverizabile descrise la Exemplul 1 pe obiecte de patrimoniu pe suport de piele veche (cu următoarele proprietăți: piele veche, tăbăcită cu tanini vegetali, îmbătrânită, culoare: maro neomogenă).

Tabelul 3

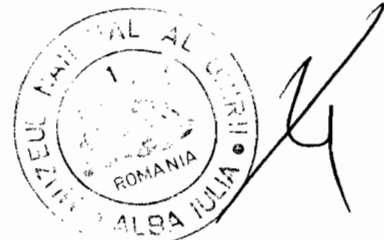
Material/Rezultat	Influențe asupra componentei estetice (Observații vizuale)
Etalon (solvent)	Nu are influența asupra suportului
Soluție antimicrobiană dezvoltată conform invenției	Suprafață cu ușoare modificări de culoare (tentă mai închisă), fără pete și fără depuneri de particule de substanță, aspect îmbunătățit

**Exemplul 4**

În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele privind aplicarea soluției pulverizabile descrise la Exemplul 1 obiecte de patrimoniu pe suport de pergament (cu următoarele proprietăți: pergament din piele de oaie, cu pete datorate pierderilor proprietăților fizice și adezivului inițial).

Tabelul 4

Material/Rezultat	Influențe asupra componentei estetice (Observații vizuale)
Etalon (solvent)	Nu are influența asupra suportului
Soluție antimicrobiană dezvoltată conform invenției	Suprafață fără modificări de culoare, fără pete și fără depuneri de particule de substanță





**Revendicări**

1. Solutie pulverizabila antimicrobiana, **caracterizată prin aceea că** este constituită din de amestec de hidroxiapatita, oxalat de calciu monohidrat si apatita de zinc (compus dintr-un derivat de hidroxiapatita in care calciul a fost total dizlocuit de zinc), in rapoarte variabile 0.9...1.8/0.9...1.8/0.9...1.8), si utilizat la concentratie de 1.5...6‰ agent antimicrobian in solutie.
2. Solutie pulverizabilă cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra liniilor gram- pozitive si gram-negative *Bacillus subtilis*, respectiv *Escherichia coli*), **caracterizată prin aceea că** se poate utiliza pe obiecte pe suport de piele noua, fara a afecta componenta estetica.
3. Solutie pulverizabila cu efect antibacterian (exemplificat prin efectul asupra liniilor gram- pozitive si gram-negative *Bacillus subtilis* și *Escherichia coli*), **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-o componentă activa (amestec hidroxiapatită/oxalat de calciu monohidrat/apatită de zinc în raport 1:1:1) dispersată într-o soluție de alcool izopropilic (70%) la o concentrație de 5‰.
4. Solutie pulverizabila cu efect antibacterian **caracterizată prin aceea că** se poate utiliza pe obiecte pe suport de piele veche, pergament sau piele noua, fara a afecta componenta estetica.
5. Metoda de obtinere a solutiei pulverizabile pe baza de hidroxiapatita/oxalat de calciu monohidrat/apatita de zinc, **caracterizată prin aceea că** se realizează prin mojararea mecanica a materialului solid in diverse rapoarte, pana la atingerea unor dimensiuni intre 35 si 50  $\mu\text{m}$ , urmată de realizarea soluției coloidale in alcool izopropilic 70% (in concentratii intre 1.5 si 6‰).

