



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00818

(22) Data de depozit: 09/12/2020

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• OPREA OVIDIU CRISTIAN,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, AP. 2-3,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• FICAI ANTON, STR. RAHOVEI NR. 30-32,
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;

• FICAI DENISA, STR. RAHOVEI NR. 30-32,
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;
• MOTELICA LUDMILA,
STR. VIRGIL MADGEARU, NR. 22, AP. 2-3,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANDRONESCU ECATERINA,
CALEA PLEVNEI NR. 141B, BL. 4, ET. 1,
AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• TRUȘCA ROXANA DOINA,
CALEA DOROBANȚILOR, NR. 111-131,
BL.9, SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE PENTRU RESTAURAREA HÂRTIEI DIN
DOCUMENTELE AFECTATE DE MICROORGANISME

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții antibacteriene și antifungice pentru restaurarea hârtiei din documentele afectate de microorganisme. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: amestecare a 15 g derivați de celuloză de tip hidroxietil celuloză sau metilhidroxietil celuloză cu 5 ml soluție coloidală de argint conținând 50 ppm nanoparticule de argint de dimensiuni în domeniul 1...50 nm stabilizate

cu polimeri biocompatibili de tip polivinilpirolidă sau polietilenglicol în alcool izopropilic și 0,1 ml glicerină, rezultând o compoziție de tip gel care asigură documentelor pe suport de hârtie protecție antimicrobiană de durată.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



COMPOZIȚIE PENTRU RESTAURAREA HÂRTIEI DIN DOCUMENTELE AFECTATE DE MICROORGANISME

Ovidiu-Cristian OPREA, Anton FICAI, Denisa FICAI, Ludmila MOTELICA, Roxana TRUȘCĂ, Ecaterina ANDRONESCU

Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Prezenta invenție se refera la obținerea unor compoziții tip gel pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de argint protejate cu polimeri biocompatibili, gen PVP, PEG pentru restaurarea documentelor pe suport hârtie, cărora le va conferi o protecție antimicrobiană de durată. Una dintre problemele actuale cu care se confruntă bibliotecile, arhivele, dar și colecționarii particulari este reprezentată de degradarea cărților sau documentelor, mai ales a celor depozitate în condiții mai puțin stricte. În urma activității microorganismelor suportul celulozic poate fi deteriorat, de la apariția petelor până la distrugerea completa. Gelul cu derivați de celuloză, cu nanoparticule de argint, prin uscarea rapidă, formează un film de celuloză care va repara zonele deteriorate (rupturi, găuri cu material lipsă etc.). Gelul se poate de asemenea introduce sub literele care s-au desprins de suportul inițial în urma degradării materialului celulozic. Prin uscarea rapidă va acționa ca un veritabil lipici, având însă aceeași compoziție, pe bază de celuloză. Deoarece compoziția conține nanoparticule de argint, filmul celulozic rămas după uscare are activitate antimicrobiană și nu mai permite dezvoltarea microorganismelor pe zona tratată.

În cazul în care se dorește, gelul se poate aplica uniform pe întreaga pagină, după uscare formându-se un film protector peste înscris, cu activitate antimicrobiană, care va sigila și proteja practic întregul document.

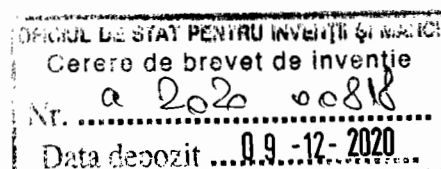
Descrierea stadiului actual

Condițiile improprie de stocare a cărților sau a diverselor documente pe suport celulozic pot genera dezvoltarea bacteriilor, fungilor sau mucegaiurilor pe suprafața acestora. Creșterea și înmulțirea acestor agenți patogeni conduce la producerea unor enzime digestive care alterează și slăbesc structura suportului organic, conducând la apariția petelor sau a unei degradări chiar mai severe. Sporii eliminați de aceste specii patogene prezintă de asemenea un risc importat pentru sănătatea oamenilor.

În momentul de față posibilitățile de restaurare a înscrisurilor afectate de bacterii, fungi și mucegaiuri se bazează pe adăugarea de hârtie japoneză (2 g/m² cu grosime de 0.02 mm). Aceasta se folosește ca material de umplură sau pentru repararea rupturilor, dar în același timp se poate adăuga în strat compact peste un înscris pentru a-l proteja, la această grosime materialul fiind transparent. Totuși acest tip de hârtie nu are activitate antimicrobiană și poate fi în timp deteriorată la rândul ei, de asemenea grosimea nu poate fi micșorată mai mult de 0.02 mm și nici nu poate fi plasată sub litere în cazul deteriorării suportului original.

Problema tehnică

Principala problemă pe care o ridică metodele actuale de restaurare a înscrisurilor deteriorate este ca hârtia japoneză utilizată nu prezintă activitate antimicrobiană, ea reparând zonele afectate, fără a opri însă activitatea microorganismelor, care în final ajung să deterioreze chiar și materialul adăugat. De asemenea acest tip de material utilizat în restaurare nu poate fi realizat mai subțire de 0.02 mm (și la această dimensiune costurile sunt exagerate pentru ca doar o singură firmă produce material atât de subțire). Hârtia japoneză se utilizează pentru întărirea anumitor părți deteriorate sau pentru reconstituirea unor zone lipsă, dar nu poate fi utilizată pentru a fi introdusă sub literele care s-au desprins de suportul celulozic deteriorat.



Soluția tehnică

Compoziția prezentată în acest brevet presupune utilizarea unui gel format din derivați de celuloză în alcool izopropilic (solvent cu evaporare rapidă, dar care prezintă la rândul său activitate antimicrobiană), fibrele de celuloză fiind decorate cu nanoparticule de argint acoperite/stabilizate cu polimeri biocompatibili precum PVP sau PEG. Astfel imediat după aplicare, prin evaporarea solventului se poate obține un film celulozic cu grosime la nivel de microni, cu mult mai subțire față de cea mai subțire hârtie japoneză. În plus, filmul celulozic va prezenta activitate antimicrobiană datorită nanoparticulelor de argint. Aplicarea se poate realiza prin pulverizare, pensulare sau adaugare în funcție de natura reparației. Dacă se dorește obținerea unui film cu grosime mai mare, se va aplica gelul de mai multe ori, fiecare aplicare succesivă adăugând un nou strat celulozic micronic. Înscrisurile restaurate cu această compoziție vor avea în structura lor nanoparticule de argint, deci în acest mod se conferă o activitate antimicrobiană și se pot proteja de viitoare infestări.

Nanoparticulele de argint se leagă covalent de structura fibrilară a celulozei și de asemenea rămân prinse în rețeaua de fibre, precum într-o plasă, și vor asigura o activitate antimicrobiană permanentă, care va împiedica reapariția agenților patogeni și dezvoltarea florei microbiene. Activitatea antibacteriană și antifungică a nanoparticulelor de argint este bine cunoscută motiv pentru care aceste nanoparticule au fost testate și exploatate în numeroase aplicații [1-3]. Nanoparticulele au nevoie de stabilizare pentru a evita oxidarea, și din acest motiv nanoparticulele vor fi acoperite cu polimeri precum PVP sau PEG. Alegerea polimerului biocompatibil este realizată pentru a împiedica apariția unor eventuale reacții alergice în cazul în care înscrisurile vin în contact prelungit cu pielea umană și de asemenea, să asigure o interacție suplimentară cu suportul celulozic pe care urmează să fie aplicate.

Alcoolul izopropilic utilizat pentru obținerea soluțiilor prezintă la rândul său activitate antimicrobiană și în acest fel se asigură o acțiune sinergică cu nanoparticulele de argint obținându-se o eliminare a 99.9% dintre bacterii și fungi [1,4]. În acest sens, prezenta cerere de brevet propune o compoziție a gelurilor bazată pe derivați de celuloză, cu nanoparticule de argint stabilizate cu polimeri biocompatibili, utilizând alcoolul izopropilic ca solvent, astfel încât vor exista două clase de substanțe cu activitate antibacteriană și antifungică, sinergică, pentru o mai bună eliminare a microorganismelor patogene. Prezența alcoolului izopropilic va avea un efect inițial de șoc asupra florei microbiene, el urmând să se evapore rapid apoi.

Alcoolul izopropilic este ales special și pentru evaporarea rapidă, astfel încât să nu existe efecte adverse asupra structurii celulozice originale. De asemenea alcoolul izopropilic nu afectează cernelurile utilizate în trecut pentru realizarea înscrisurilor.

Compoziția gelului conține și glicerina în concentrații mici, aceasta conferind o creștere a viscozității (și a stabilității coloidale) și, de asemenea, asigură condițiile reducătoare necesare pentru a se evita oxidarea Ag^0 .

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Avantajele gelului pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de argint, constă în activitatea sinergică, complexă a agenților antimicrobieni, nanoparticule de Ag trigonale, stabilizate cu polimeri biocompatibili, glicerina și alcool izopropilic precum și în faptul că se poate asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată după restaurare. Prin aplicări multiple se poate obține o grosime a filmului celulozic antibacterian de la câteva sute de nanometri la câțiva microni. De asemenea este foarte important faptul că fiind o soluție sub formă de gel permite tratarea individuală a diverselor zone afectate, indiferent de dimensiuni (rupturi, găuri, zone lipsă, dar și relipirea literelor de suportul celulozic), în funcție de necesități. Nanoparticulele de argint stabilizate cu polimeri biocompatibili de tip PVP sau PEG vor adera la fibrele celulozice și vor rămâne atât la suprafața înscrisului cât și în masa suportului celulozic și vor asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată. Legarea chimică a nanoparticulelor de argint va asigura o activitate antimicrobiană prelungită și, mai

mult, eliberarea ionilor de argint sau a nanoparticulelor în mediu va fi mai scăzută deci implicațiile negative asupra mediului vor fi reduse.

Descriere

Gelul pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de argint cu activitate antimicrobiană, este proiectat prin îmbinarea rațională a mai multor componente cu rol complementar și sinergic. Atât nanoparticulele de argint cât și alcoolul izopropilic au activitate antimicrobiană dovedită asupra bacteriilor patogene sau mucegaiurilor. Combinarea lor va conduce la o eficiență sporită a gelului imediat după aplicare. Alcoolul izopropilic poate fi văzut și ca mediu de transport, asigurând o penetrare rapidă a nanoparticulelor în masa de celuloză, astfel încât nanoparticulele să nu rămână doar la suprafață, ci să se fixeze în textura materialelor tratate. Nanoparticulele de argint au capacitatea de a adera la fibrele de celuloză atât la suprafața cât și în masa înscrisului, asigurând prin prezența lor activitatea antibacteriană și antifungică de durată. Prezența în faza inițială a alcoolului izopropilic potențează acțiunea microbicidă a nanoparticulelor de argint în momentul aplicării produsului. Produsul se va găsi în flacoane cu un conținut de aproximativ 20 mL, suficient pentru tratarea unor înscrisuri cu grad de deteriorare avansat. Produsul poate fi stocat o perioadă îndelungată fără a-și pierde proprietățile mai ales datorită prezenței glicerinei care are și rol protectiv, antioxidant, protejând nanoparticulele de argint împotriva oxidării.

Cele mai importante compoziții propuse sunt prezentate în cele ce urmează:

Exemplul 1:

Gel format din hidroxietil celuloză decorată cu nanoparticule de Ag (cu diverse forme trigonale, sferice, cubice, hexagonale etc. cu dimensiuni nanometrice, în domeniul 1-50 nm, dimensiunea și forma fiind adaptabilă și în funcție de cerințe specifice ale beneficiarului) stabilizate cu polivinilpirolidonă (PVP), în alcool izopropilic. Pentru obținerea gelului se utilizează 15 g de hidroxietil celuloză care se amestecă cu 5 mL soluție coloidală de argint în alcool izopropilic (50 ppm nanoparticule de argint) și 0.1 mL glicerină.

Exemplul 2:

Gel format din metilhidroxietil celuloză decorată cu nanoparticule de Ag (cu diverse forme trigonale, sferice, cubice, hexagonale etc. cu dimensiuni nanometrice, în domeniul 1-50 nm, dimensiunea și forma fiind adaptabilă și în funcție de cerințe specifice ale beneficiarului) stabilizate cu polietilenglicol (PEG), dispersate în alcool izopropilic. Existența grupelor -OH din structura nanoparticulelor de Ag stabilizate va permite totodată o foarte bună aderență pe suprafețele celulozice, legăturile de H formate fiind suficient de puternice pentru o persistență de lungă durată. Pentru obținerea gelului se utilizează 15 g de metilhidroxietil celuloză care se amestecă cu 5 mL soluție coloidală de argint în alcool izopropilic (50 ppm nanoparticule de argint) și 0.1 mL glicerină.

Referințe bibliografice

- [1] I.A. Nedelcu, A. Fikai, M. Sonmez, D. Fikai, O. Oprea, E. Andronescu – “Silver based materials for biomedical applications” - *Current Organic Chemistry*, 18 (2), 2014, p.173-184
- [2] A. Pica, C. Guran, E. Andronescu, O. Oprea, D. Fikai, A. Fikai – “Antimicrobial performances of some film forming materials based on silver nanoparticles” - *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14(9-10), 2012, p. 863 – 868
- [3] Yiliang Wu et al., - U.S. application Ser. No. 10/733,136 filed Dec. 11, 2003, titled “NANOPARTICLE DEPOSITION PROCESS.” [Methods of making silver nanoparticles and their applications][Silver nanoparticle-composite fabric-supported catalyst, and use thereof; WO2017181380A1]
- [4] A.C. Burdusel, O. Gherasim, A.M. Grumezescu, L. Mogoanta, A. Fikai, E. Andronescu – „Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview” – *Nanomaterials*, 8(9), 2018

Revendicări

1. Compoziție, tip gel, alcătuit din derivați de celuloză decorați cu nanoparticule de argint protejate cu polimeri biocompatibili și glicerină, **caracterizată prin aceea că** îmbină acțiunea mai multor componente cu activitate antimicrobiană / antibiofilm: nanoparticule de argint stabilizate cu PEG sau PVP, cu formă trigonală, hexagonală sau sferică, cu dimensiune controlată în domeniul 1-50nm. Nanoparticulele de argint sunt dispersate în alcool izopropilic, soluția coloidală fiind utilizată pentru obținerea gelului cu derivați ai celulozei.
2. Procedeu de tratare a înscrisurilor deteriorate, caracterizat prin aceea că gelurile de la punctul 1 sunt aplicate prin pulverizare, pensulare sau adăugare, volatilizarea alcoolului izopropilic permițând formarea de filme celulozice cu activitate antimicrobiană, care restaurează suportul înscrisului. Nanoparticulele de argint rămân pe suprafața sau în masa filmului celulozic și vor asigura o activitate antimicrobiană de durată.