



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00352**

(22) Data de depozit: **13.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2008 BOPI nr. **10/2008**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **TOTOLIN I. MARIAN, STR.BUCIUM NR.17,
BL.B1, SC.C, ET.4, AP.13, IAȘI, IS, RO;**

• **IOANID EMIL GHIOCEL, STR. SĂRĂRIEI
NR. 43, IAȘI, IS, RO;**
• **NEAMȚU IORDANA,
STR. THEODOR PALLADY NR. 8, SC.B,
ET.3, AP.9, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4188426 A; US 6800176 B1

(54) **PROCEDEU DE CONSERVARE A HÂRTIEI**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu neinvaziv de conservare a hârtiei, prin crearea unei bariere protectoare eficiente împotriva factorilor de degradare ambientali, cum ar fi: umiditatea, radiațiile UV, care să nu altereze aspectul sau să distrugă fizic sau mecanic hârtia de conservat. Procedeu de conservare a hârtiei, conform invenției, constă în tratarea hârtiei în plasmă de înaltă frecvență, creată într-un reactor de sticlă Pyrex, ca urmare a descărcării realizată între doi electrozi dispuși pe peretele exterior al reactorului, conectați capacitiv la o sursă de înaltă frecvență, ce operează la frecvența de 1,2 MHz și transmite o putere de 200 W în descărcare, la temperatura de 35...40°C, în atmosferă de aer rarefiat, la presiunea parțială de 0,133 mbar, într-o

primă fază, tratarea făcându-se timp de 3...20 s, pentru activarea plasmă, în a doua fază introducându-se în reactor acrilat de metil, sub formă de vapori degajați dintr-un vas de alimentare racordat la reactor, debitul fiind reglat astfel încât presiunea totală în reactor să fie de 0,399 mbar, durata de tratare fiind de până la 600 s, timp în care cantitatea de acrilat din vasul de alimentare se consumă, moment în care se întrerupe descărcarea, proba de hârtie fiind plasată într-un excicator de vid, pentru a evita procesul de îmbătrânire spontană, ca urmare a tratamentului în plasmă.

Revendicări: 1

Examinator: **ing. TEODORESCU DANIELA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123223 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de conservare a hârtiei degradate natural, utilizată
ca suport în obiecte de patrimoniu cultural mobil, prin tratament în plasmă de înaltă frec-
3 vență, în scopul obținerii unei bariere protectoare eficiente pentru factorii de degradare
ambientali (umiditate, radiații UV, temperatură), cu rol de consolidare și care să mențină
5 neschimbate aspectul original și patina acestora.

Sunt cunoscute metodele clasice practice, curente, de acoperire a suprafeței hârtiei,
7 ce includ cel puțin șase operații distincte: polimerizarea monomerului, eventual sintetizat
special, prepararea soluției pentru formarea filmului, curățirea suprafeței sau aplicarea unui
9 agent de legătură la suprafață, aplicarea acoperirii, uscarea acoperirii, întărirea acoperirii.

Dezavantajele principale ale metodelor clasice includ numărul mare de etape impli-
11 cate în proces, procesarea în fază lichidă, cât și duritatea și grosimea excesivă și neuniformă
a acoperirii rezultate, ce conduc la o schimbare a aspectului materialului tratat ce urmează
13 să fie conservat.

O altă abordare a conservării documentelor și materialelor arheologice este metoda
15 Parylene (poliparaxililen), dezvoltată de Union Carbide, de depunere printr-un proces în vid
a filmului de Parylene pe un suport flexibil, ca de exemplu hârtie, pe metale, ca strat barieră
17 pentru umiditate și agenți chimici, în scopul obținerii de pelicule de protecție. Parylene este
numele generic al unei clase de polimeri derivați din xilen. Se pornește de la produsul dimer
19 pudră în pat fluidizat, care este convertit în polimer în interiorul unui sistem complex de
depunere în vid. În prima etapă, derivatul de xilen se încălzește la 120°C, când sublimază
21 formând dimerul parylen, care ulterior trece printr-o zonă de piroliză la 650..690°C, unde
scindează în două molecule de monomer care sub presiune sunt împinse în camera de
23 depunere. La trecerea prin zonele încălzite, moleculele de monomer câștigă energie cinetică,
care va imprima o mișcare intensă circulară în camera de depunere până pierd energia
25 cinetică, pentru a se absorbi și polimeriza pe suportul de tratat. Acest proces de polimerizare
cu depunere de film conduce la lanțuri lungi de polimer liniar, care nu reticulează. Procesul
27 are loc la temperatura ambiantă în fază de vapori, fără prezență de lichide, solvenți sau
plastifianți. Filmul obținut ca strat barieră protectivă este hidrofob, lipsit de pori și rezistent
29 la acțiunea agenților chimici organici sau anorganici, cu caracteristici hidrofobe puternice,
cu permeabilitate redusă la vaporii de apă și de gaze cu acțiune vătămătoare (H₂S, SO₂, Cl₂).

31 Un dezavantaj este faptul că procesul implică multe faze de procesare, iar filmul
rezultat este nereversibil pe majoritatea suporturilor, în particular, pe hârtie. Acoperirea nu
33 este solubilă și formează o legătură puternică la suport, făcând îndepărtarea sa imposibilă.

Rezultă un compozit celuloză-Parylene cu proprietăți fizice deosebite.

35 Un alt dezavantaj este că filmul de Parylene schimbă aspectul hârtiei, având efect
negativ asupra valorii istorice a acesteia. Hârtia acoperită tinde să devină mai lucioasă ca
37 aspect, alunecoasă la pipăit, cu irizații zonale în culorile spectrale ceea ce indică arii loca-
lizate de grosime redusă a filmului. La aplicarea de grosimi mai mari, se dezvoltă o textură
39 rugoasă și schimbări de nuanță a culorii. Totodată, odată aplicată tehnica Parylene, nu mai
este posibilă o restaurare ulterioară a documentelor de arhivă.

41 Obținerea de filme polimerice prin descărcare de înaltă frecvență în plasmă este cunoscută
ca procedeu. Astfel brevetul **US 4188426** tratează polimerizarea în plasmă, cu depunere de
43 filme, a perfluorociclobutanului sau hexafluoroetanului pentru reducerea coeficientului de fric-
țiune sau pentru a îmbunătăți hidrofobia suprafeței unor suporturi organice sau anorganice.

45 Dezavantajul procedurii este că filmele obținute pot schimba aspectul suprafeței
tratate.

47 Un alt dezavantaj este utilizarea monomerilor ce conțin fluor ceea ce este contra-
indicat din considerații ecologice.

RO 123223 B1

Brevetul **JP 62-132940** prezintă o metodă de formare a unui film în plasmă pe suprafața unui material polimeric sintetic sau natural (ce poate fi hârtie): în prima fază se realizează un tratament cu descărcare în plasmă în atmosferă de H_2 , CO , N_2 , O_2 , timp de până la 20 min, pentru a îmbunătăți adeziunea suprafeței prin curățire și activare pentru faza de polimerizare. În faza a doua, se realizează polimerizarea în plasmă și final un posttratament în plasmă de hidrogen.

Un dezavantaj al metodei este că în prima fază de tratament, datorită duratei de tratare, pot apare degradări ale documentelor de arhivă, din interacțiunea cu plasma.

Referitor la posibilitățile de tratament în plasmă pentru conservarea hârtiei degradate natural ca obiect de patrimoniu cultural mobil, există puține informații în literatură de specialitate. Ceea ce s-a comunicat include rezultatele inițiale obținute la tratarea hârtiei vechi în scopul anihilării agentului biologic responsabil cu biodegradarea sau a îndepărtării petelor. Aceste date sugerează folosirea plasmă de înaltă frecvență în dezacidularea hârtiei și consolidarea ei, descărcarea de înaltă frecvență în plasma de hidrogen realizând o îmbunătățire a rezistenței hârtiei îmbătrânite natural. În brevetul **US 5328576**, materiale de arhivă inclusiv manuscrise pe hârtie sunt protejate cu un film polimeric subțire, aplicat pe suprafața obiectului prin polimerizare în plasmă a unui monomer fluorocarbonat în stare gazoasă într-o descărcare de înaltă frecvență. Filmul polimeric protejează obiectul împotriva umidității și a radiației UV, și previne întinderea cernelii pe document. Creșterea microorganismelor este stopată prin pretratarea documentului în plasmă de oxigen pentru 10...60 s, pentru a se inhiba dezvoltarea microorganismelor, fără a se altera proprietățile sale fizice și apoi tratarea pentru 30...3600 s, la o presiune de 0,0133...13,33 mbari în plasma de înaltă frecvență, la 1...40 MHz, a monomerului pentru depunerea unui strat polimeric pe suprafața obiectului.

Dezavantajul constă în faptul că polimerizarea în plasmă a monomerului fluorocarbonat aciclic utilizat în procedeu s-a dovedit a fi un proces mai dificil de atins.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui procedeu de conservare a hârtiei degradate natural, ca suport în obiecte de patrimoniu cultural mobil, prin acoperire cu un film polimeric subțire, realizat prin polimerizarea în plasma de înaltă frecvență a unui monomer vinilic.

Procedeu de conservare a hârtiei prin depunerea de filme subțiri în plasma de înaltă frecvență, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se tratează hârtia în plasmă de înaltă frecvență, creată între electrozii unui reactor din sticlă, care se conectează capacitiv la o sursă de înaltă frecvență de 1,2 MHz și putere de 200 W în descărcare, în mediu de aer cu conținut de vapori de monomer sau comonomeri acrilici constând din monomer de acrilat de metil sau amestec de comonomeri de metacrilat de metil și acrilat de etil în raport în greutate de 70/30, la o temperatură de 35...40°C, alimentați în reactor la o presiune totală de 0,399 mbari, având o presiune parțială de 0,133 mbari, în două faze, o primă fază constând din activarea monomerului sau amestecului de monomeri într-un timp de 3...20 s și o a doua fază constând din polimerizarea monomerului într-un timp de până la 600 s, astfel încât să se realizeze o descărcare în domeniul menajant nedestructiv, cu depunerea unui film de protecție.

Aplicarea procedurii conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este ecologic și neinvaziv;
- este simplu de aplicat și sigur în exploatare;
- combină cu eficiență maximă efectele de protecție și de consolidare în conservarea hârtiei vechi alterată natural;
- necesită un număr redus de faze de realizare, pe aceeași aparatură fără manipulări suplimentare ale hârtiei tratate;

RO 123223 B1

- 1 - suportul papetar, tratat ca obiect de patrimoniu mobil, nu se deteriorează;
- rezultă o acoperire durabilă, reversibilă, transparentă și flexibilă;
3 - conservă aspectul și patina suportului de hârtie veche.

Se dau, în continuare, trei exemple de realizare a procedurii conform invenției.

5 **Exemplul 1.** Proba de hârtie veche degradată natural cu un gramaj de 53 g m⁻²,
tipărită cu tipar înalt specific perioadei de proveniență, cu dimensiuni de 15x70 mm, este
7 plasată în vasul de reacție din sticlă Pyrex de formă cilindrică, destinat tratării suporturilor
bidimensionale, flexibile, dispus orizontal sau vertical în funcție de materialul care urmează
9 să fie tratat și de tipul tratamentului (activare, polimerizare, pe o față sau pe ambele fețe).
Plasma de înaltă frecvență se formează în interiorul vasului de reacție ca urmare a des-
11 cărcării de înaltă frecvență cu o putere de 200 W, realizată între cei doi electrozi semicilind-
13 drici, dispuși pe pereții exteriori ai acestuia și conectați capacitiv la sursa de înaltă frecvență
de 1,2 MHz, în atmosferă de aer rarefiat, la temperatura de 35...40°C, la presiune parțială
15 de 0,133 mbari. După realizarea fazei de activare de aproximativ 3...20 s, se face admisia
monomerului acrilat de metil sub forma de vapori degajați în vasul de alimentare racordat la
17 reactor și prevăzut cu posibilitatea de a fi încălzit în scopul evaporării monomerului. Se
reglează debitul de monomer în așa fel încât presiunea totală în reactor să fie 0,399 mbari
19 și descărcarea să se realizeze în domeniul menajant nedestructiv (descărcare de culoare
albă-albăstriu). După o durată de tratare de până la 600 s, cantitatea de monomer din vasul
21 de alimentare (2 ml) s-a consumat. În acest moment se întrerupe descărcarea, se deconec-
tează pompa de vid și proba de hârtie este plasată într-un exicator de vid, pentru a se evita
23 procesul de îmbătrânire spontană prin postreacții ca urmare a tratamentului în plasmă.

În legătură cu metodele cunoscute, cât și cu cerințele impuse de apartenența
suportului tratat la patrimoniul cultural mobil, s-au determinat următoarele proprietăți ale
25 probei de hârtie veche acoperită cu un film de poli(acrilat de metil) comparativ cu proba
martor de hârtie veche neacoperită, prezentate în tabelul 1: depunere polimer, viraj culori,
27 strălucire, unghi de contact, rugozitate medie. Așa cum reflectă datele din tabelul 1, se poate
menționa că efectele induse de tratamentul cu depunere de film polimeric în plasmă de înaltă
29 frecvență sunt influențate de proprietățile de suprafață ale materialului papetar inițial.

31 *Tabelul 1*
33 *Caracteristici ale hârtiei acoperite cu poli(acrilat de metil) comparativ cu proba martor*

Proba	Depu- nere film, g/m ²	Parametrii de culoare conform sistemului CIELAB*			Strălu- cire, unități relative	Unghi de contact, grade	RMS**, nm
		L*	a*	b*			
Hârtie îmbătrânită natural	-	62,64	0,4575	22,8774	2,6	Apa se absoarbe instantaneu	17,5178
Hârtie veche acoperită cu film de polimer	1,21	58,26	3,9437	23,6582	2,49	94 -105	31,759

45 L* - luminozitate

47 a* - viraj verde - roșu

49 b* - viraj albastru - galben

x) - ASTM D2244

RMS ** - rădăcina medie pătrată a rugozității suprafeței evaluată pe o suprafață scanată de 2 μm x 2 μm

RO 123223 B1

Conform standardului internațional privind schimbarea totală a culorii ΔE_{ab} calculată din datele de luminozitate și viraj al culorilor, 1

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad 3$$

se constată că $\Delta E_{ab} = 5,652$, iar luminozitatea, virajele de culoare și diferența de strălucire au valori atât de mici, încât nu pot fi percepute cu ochiul liber. Această constatare este un avantaj pentru aplicarea metodei de polimerizare în scopul aplicării de pelicule protective pe obiecte din patrimoniul cultural mobil. 5

Prin depunerea filmului are loc pierderea absorbției capilare a apei, unghiul de contact plasându-se în intervalul 94...105°. Rugozitatea pe suprafață RMS crește de la 17,5178 la 31,759, ca urmare a formării peliculei cu aderență mare și care urmărește conform topografia împâsliturii de fibre celulozice din suportul tratat. 7

Exemplul 2. Pe un suport din hârtie veche, se realizează un tratament în condițiile specificate în exemplul 1, prin polimerizarea în plasmă de înaltă frecvență a monomerului acrilat de etil, cu depunerea unui film subțire de poli(acrilat de etil). Proprietățile probei de hârtie acoperită cu film de polimer cu scop protectiv și de consolidare sunt specificate în tabelul 2. 9

Tabelul 2

Caracteristici ale hârtiei acoperite cu film de poli(acrilat de etil) comparativ cu proba martor 11

Proba	Depunere film, g/m ²	Parametrii de culoare conform sistemului CIELAB*			Strălucire, unități relative	Unghi de contact, grade	RMS**, nm
		L*	a*	b*			
Hârtie îmbătrânită natural	-	62,64	0,4575	22,8774	2,6	Apa se absoarbe instantaneu	17,5178
Hârtie veche acoperită cu film de polimer	2,6	59,36	4,7086	22,9361	2,6	97-112	36,289

L* - luminozitate 21

a* - viraj verde - roșu 23

b* - viraj albastru - galben 25

x) - ASTM D2244 27

RMS ** - rădăcina medie pătrată a rugozității suprafeței evaluată pe o suprafață scanată de 2 μm x 2 μm 29

Conform standardului internațional privind schimbarea totală a culorii ΔE_{ab} calculată din datele de luminozitate și viraj al culorilor, $\Delta E_{ab} = 5,37$. 31

Comparând datele de culoare și de strălucire ale hârtiei martor cu proba acoperită cu poli(acrilat de etil) se constată că aceste caracteristici sunt neesențial afectate de procesul în plasmă pentru depunerea filmului. Prin depunerea filmului are loc pierderea absorbției capilare a apei, unghiul de contact plasându-se în intervalul 97...112°. Rugozitatea pe suprafață RMS crește de la 17,5178 la 36,289 ca urmare a formării peliculei cu aderență mare și care urmărește conform topografia împâsliturii de fibre celulozice din suportul tratat. 33

Exemplul 3. O probă de hârtie veche este amplasată în reactorul de descărcare în plasmă și se realizează un tratament ca la exemplul 1, prin polimerizarea unui amestec de comonomeri metacrilat de metil/acrilat de etil cu o compoziție inițială 70/30 în raport gravimetric, similară cu produsul comercial Primal AC33 comercializat de Rohm and Haas și 35

RO 123223 B1

1 aplicat convențional prin imersare sau pensulare în diferite operații de consolidare a unor
2 obiecte de patrimoniu (lemn, textile, ceramică, zidărie). Ca urmare a tratamentului, pe supra-
3 fața hârtiei se depune un film subțire perfect transparent la cercetarea cu ochiul liber, care
4 nu schimbă aspectul inițial.

5 Proprietățile probei de hârtie acoperită cu film de polimer cu scop protectiv și de
6 consolidare sunt specificate în tabelul 3.

7

Tabelul 3

8 *Caracteristici ale hârtiei acoperite cu polimer pe bază de metacrilat de metil/acrilat de etil*
9 *70/30 gravimetric comparativ cu proba martor*

11 Proba	13 Depunere film, g/m ²	Parametrii de culoare conform sistemului CIELAB*			Strălucire, unități relative	Unghi de contact, grade	RMS**, nm
		L*	a*	b*			
15 Hârtie îmbătrânită natural	-	62,64	0,4575	22,8774	2,6	Apa se absoarbe instantaneu	17,5178
17 Hârtie veche acoperită cu film de polimer	2,43	60,48	3,6973	22,9361	2,94	108-115	34,789

21 L* - luminozitate

22 a* - viraj verde - roșu

23 b* - viraj albastru - galben

24 x) - ASTM D2244

25 RMS ** - rădăcina medie pătrată a rugozității suprafeței evaluată pe o suprafață scanată de 2 μm x 2 μm

27 Conform standardului internațional privitor la schimbarea totală a culorii ΔE_{ab}
28 calculată din datele de luminozitate și viraj al culorilor, $\Delta E_{ab} = 4,01$.

29 Comparând datele de culoare și de strălucire ale hârtiei martor cu proba acoperită
30 cu poli(metacrilat de metil - acrilat de etil) se constată că aceste caracteristici sunt neesențial
31 afectate de procesul în plasmă cu depunere de film. Absorbția capilară a apei se pierde,
32 unghiul de contact plasându-se în intervalul 108...115°. Rugozitatea pe suprafață RMS crește
33 de la 17,5178 la 34,789 ca urmare a formării peliculei cu aderență mare și care urmărește
conform topografia împâsliturii de fibre celulozice din suportul tratat.

Procedeu de conservare a hârtiei, caracterizat prin aceea că se tratează hârtia în plasmă de înaltă frecvență creată între electrozii unui reactor din sticlă, care se conectează capacitiv la o sursă de înaltă frecvență de 1,2 MHz și putere de 200 W în descărcare, în mediu de aer cu conținut de vapori de monomer sau comonomeri acrilici, constând din monomer de acrilat de metil sau amestec de comonomeri de metacrilat de metil și acrilat de etil în raport în greutate de 70/30, la o temperatură de 35...40°C, alimentați în reactor la o presiune totală de 0,399 mbari, având o presiune parțială de 0,133 mbari, în două faze, o primă fază constând din activarea monomerului sau amestecului de monomeri într-un timp de 3...20 s și o a doua fază constând din polimerizarea monomerului într-un timp de până la 600 s, astfel încât să se realizeze o descărcare în domeniul menajant nedestructiv, cu depunerea unui film de protecție.	3 5 7 9 11 13
---	------------------------------

