



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 01044

(22) Data de depozit: 30.12.2013

(41) Data publicării cererii:
30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

(71) Solicitant:
• AEG PROGRESIV S.R.L.,
STR.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MATEESCU ALICE-ORTANSA,
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEESCU GHEORGHE,
STR.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MATERIALE ȘI STRUCTURI DE STRATURI SUBȚIRI DE ACOPERIRE CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE ȘI ANTIMICROBIENE, ȘI PROCEDEE DE TRATAMENT AL SUPRAFEȚELOR EXTERIOARE ȘI INTERIOARE ALE AUTOVEHICULELOR PENTRU A LE ASIGURA PROPRIETĂȚI DE: HIDROFILIZARE, ADERENȚĂ, ANTIABURIRE, AUTOIGIENIZARE, ANTIPRĂFUIRE, AUTOCURĂȚARE ȘI REDUCERE INDICATĂ A NOXELOR AUTO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la straturi subțiri de acoperire cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene, și la procedee de tratament al suprafețelor interioare și exterioare ale autovehiculelor, pentru a le asigura proprietăți de hidrofilizare, aderență, antiaburire, autoigienizare, antiprăfuire, autocurățare și de reducere indirectă a noxelor auto. Straturile conform invenției sunt incolore, au dimensiuni nanometrice sau micrometrice și sunt realizate din trei materiale de bază: TiO_2 , SiO_2 și Ag în următoarele combinații diferite: SiO_2 , TiO_2+SiO_2 , TiO_2+Ag și $TiO_2+ SiO_2+ Ag$, aceste straturi putând fi dopate cu azot: N sau cu azot și argint: N + Ag, variația procentului de N fiind cuprinsă în intervalul 1...5%, iar variația procentului de Ag în intervalul 1...3%. Procedeele conform invenției pot fi: tratarea suprafețelor cu gaze de lucru nepolimerizabile de Ar, N_2 sau O_2 în atmosferă deschisă, prin insuflare cu jet de plasmă prin

metoda OAPST, depunerea pe suprafața exterioară a autovehiculului a unui strat din $TiO_2:N$, $TiO_2:N+Ag$, $TiO_2+ SiO_2:N$ sau $TiO_2+SiO_2:N+Ag$, prin activitatea fotocatalitică, sub acțiunea radiațiilor solare din domeniul ultraviolet, tratarea cu plasmă a suprafeței exterioare a autovehiculelor, folosind metoda OAPST, urmată de depunerea unui strat de grosime cuprinsă în intervalul 1...100 nm/ μm rezistent, flexibil și incolor de SiO_2 , pentru dobândirea unor proprietăți hidrofobe, sau depunerea de TiO_2 dopat cu N în proporție de 1...5%, sau TiO_2 dopat cu N+Ag cu Ag în proporție de 1...3%, sau TiO_2+SiO_2 dopat cu N sau cu N+Ag având N în proporție de 1...5% și, respectiv, Ag în proporție de 1...3%.

Revendicări: 12

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).



DESCRIEREA INVENTIEI

Materiale si structuri de straturi subtiri de acoperire cu proprietati fotocatalitice si antimicrobiene si procedee de tratament a suprafetelor exterioare si interioare ale autovehiculelor pentru a le asigura proprietati de: hidrofilizare, aderenta, antiaburire, autoigienizare, antiprafuire, autocuratare si reducere indirecta a noxelor auto

Inventia se refera la 3 materiale de baza (TiO_2 ; SiO_2 si Ag), in 5 combinatii diferite (SiO_2 ; TiO_2+SiO_2 ; TiO_2+Ag ; TiO_2+SiO_2+Ag), cu proprietati fotocatalitice si antimicrobiene recunoscute, pentru realizarea a 5 structuri de straturi nanometrice/ micrometrice de acoperire cu proprietati fotocatalitice si antimicrobiene, prin folosirea a 5 procedee ecologice si economice de depunere in atmosfera deschisa, din pulberi nanometrice (nanomateriale), dispersii coloidale (nanomateriale dispersate in medii lichide) sau aerosoli (nanomateriale dispersate in medii gazoase) din: TiO_2 ; SiO_2 ; Ag ; TiO_2+SiO_2 ; TiO_2+Ag ; TiO_2+SiO_2+Ag , pe suprafetele exterioare si interioare ale autovehiculelor (realizate din metal, sticla, materiale plastice sau textile), combinat cu procedeul de tratare cu plasma (cu gaze de lucru nepolimerizabile) in atmosfera deschisa a suprafetelor (*Open Air Plasma Surface Treatment-OAPST*), pentru a asigura suprafetelor tratate proprietati de: hidrofilizare, aderenta, sterilizare/ autoigienizare, antiaburire, antiprafuire, autocuratare si reducere indirecta a noxelor auto (de purificare a aerului ambiental).

Cele 5 structuri/ tipuri de straturi de acoperire cu proprietati fotocatalitice sau antimicrobiene ce fac obiectul inventiei si care se aleg functie de proprietatile urmarite a se obtine pentru suprafata interioara/ exterioara a autovehiculului sunt: 1. SiO_2 ; 2. $TiO_2:N$; 3. $TiO_2:N+Ag$; 4. $TiO_2+SiO_2:N$; 5. $TiO_2+SiO_2:N+Ag$ si se obtin prin doparea cu azot, in timpul procesului de depunere sau ulterior depunerii, in scopul activarii efectului fotocatalitic si in domeniul radiatiilor vizibile, a 4 din cele 5 tipuri distincte de materiale de depunere, ce fac obiectul inventiei: TiO_2 ; TiO_2+SiO_2 ; TiO_2+Ag ; TiO_2+SiO_2+Ag si depunerea fara dopaj a SiO_2 .

Cele 5 procedee ecologice si economice de depunere a nanomaterialelor (pulberi nanometrice; dispersii coloidale sau aerosoli) ce fac obiectul inventiei pe suprafetele exterioare si interioare ale autovehiculelor sunt: 1. **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferica a Nanopulberilor**; 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, cu Ajutaj in atmosfera deschisa a dispersiilor coloidale; 3. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare cu aer comprimat a dispersiilor coloidale**; 4. **Metoda Depunerii prin Imersie** in dispersiile coloidale; 5. **Metoda Depunerii prin Stergere** (cu carpa; trafalet, etc) a suprafetelor de acoperit cu dispersii coloidale.

Prin combinarea in cadrul inventiei al celor 5 procedee de depunere a nanomaterialelor cu procedeul de tratament cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST) se obtin urmatoarele 7 procedee, ce asigura 7 proprietati distincte suprafetelor tratate:

1. Procedeul ecologic si economic de tratare cu plasma cu gaze de lucru nepolimerizabile (aer; Ar ; N_2 ; O_2 ; etc.), in atmosfera deschisa (la presiune atmosferica) a suprafetei exterioare si interioare a autovehiculului (caroserie, jante, geamuri, tapiterie) folosind metoda *Open Air Plasma Surface Treatment (OAPST)* pentru curatirea, activarea, sterilizarea/ autoigienizarea si functionalizarea acestora, in vederea:
 - a) asigurarii de proprietati hidrofile pentru suprafata exterioara (caroserie; roti, geamuri) finala a autovehiculului (cu caroserie vopsita si gata de livrare),
 - b) imbunatatirea aderenței stratului de vopsea la caroseria autovehiculului (pe ambele fete), fara a mai fi necesara utilizarea tratamentelor chimice de pre-acoperire.
2. Procedeul ecologic si economic de reducere indirecta a noxelor produse de un autovehicul, prin depunerea pe suprafata exterioara a autovehiculului (caroserie; geamuri; luneta, parbriz; jante) aflata in stadiu final de finisare, a un strat subtire din: $TiO_2:N$; $TiO_2:N+Ag$; $TiO_2+SiO_2:N$; $TiO_2+SiO_2:N+Ag$, care prin activitatea fotocatalitica sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil descompune noxele auto gazoase (CO ; NO_x ; SO_x) ce se depun pe suprafata tratata.

3. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculelor folosind metoda OAPST, urmata de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm)/ micrometric, rezistent, flexibil si incolor din SiO_2 , pentru a i se asigura proprietati hidrofobe (de respingere a apei/ uleiului, etc.) cu efecte de antiprafuire (efectul non-stick) si de curatare usoara (efectul easy-clean), precum si proprietati antimicrobiene. Prin tratarea cu plasma in atmosfera deschisa a depunerilor de SiO_2 de pe fata interioara a geamurilor autovehiculelor, suprafata devine hidrofila, iar fetele interioare ale geamurile auto capata **proprietati de anti-aburire (anti-fog properties).**
4. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculelor folosind metoda OAPST, urmata de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm)/ micrometric, rezistent, flexibil si incolor din TiO_2 , **dopat cu N in proportie de 1-5% ($\text{TiO}_2:\text{N}$)** ce asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a depunerilor de noxe auto (CO ; NO_x ; SO_x).
5. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculelor folosind metoda OAPST, urmata de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm), rezistent, flexibil si incolor din TiO_2 , **dopat cu N in proportie de 1-5% si Ag in proportie de 1-3% ($\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$)** ce asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a depunerilor de noxe auto (CO ; NO_x ; SO_x).
6. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetei exterioare a autovehiculelor folosind metoda OAPST, urmata de depunerea tot in atmosfera deschisa a unui strat nanometric (1-100nm), functional, flexibil si incolor din $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, **dopat cu N in proportie de 1-5% ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}$),** ce asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici, inclusiv de noxele auto.
7. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetei exterioare a autovehiculelor folosind metoda OAPST, urmata de depunerea tot in atmosfera deschisa a unui strat nanometric (1-100nm)/ micrometric, functional, flexibil si incolor din $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, **dopat cu N in proportie de 1-5% si Ag in propotie de 1-3% ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$),** ce asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a depunerilor de noxe auto.

Asadar tratamentul in plasma asigura suprafetei exterioare/ interioare a autovehiculului proprietati hidrofile, dar si de imbunatatire a aderenței straturilor depuse, iar combinat cu depunerea unui strat din SiO_2 ; $\text{TiO}_2:\text{N}$; $\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$; $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}$; $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$ **asigura proprietati: hidrofile** (de dispersie a apei pe intraga suprafata, ceea ce elimina efectul de aburire a geamurilor si imbunatateste vizibilitatea prin parbriz/luneta pe timp rece sau pe ploaie); **hidrofobe** (de respingere a apei si de antiprafuire, prin efectul non-stick); **de sterilizare** (antimicrobiene/ autoigienizare); **de autocuratare fotocatalitica a poluantilor si de reducere indirecta a noxelor auto produse (NO_x ; SO_x ; CO), prin purificarea aerului din mediul inconjurator.** Este cunoscut faptul ca asupra suprafetelor metalice, plastice, textile sau din sticla **plasma produce efecte de: Curatare** (indepartarea murdariei depuse pe suprafata si a gazelor adsorbite la suprafata); **Sterilizare** (distrugerea si indepartarea microbilor de pe suprafata); **Pulverizare** (indepartarea unor straturi superficiale din material, atunci cand se foloseste un gaz inert, precum Ar); **Activare** (cresterea temporara a energiei de suprafata, cu efect de crestere a hidrofilicitatii respectiv a unghiului de contact al unei picaturi de lichid cu suprafata tratata in plasma de O_2 / aer); **Functionalizare** (transformari chimice cu caracter permanent prin crearea la suprafata a unor compusi chimici sau radicali, atunci cand se foloseste drept gaz de lucru un gaz reactiv precum O_2 / N_2 / aer); **Depunere** (depuneri de straturi superficiale atunci cand se introduce in plasma un gaz monomeric polimerizabil).

Efectul predominant al plamei este dat de tipul de gaz de lucru utilizat (*nepolimerizabil inert/ reactiv; polimerizabil; combustibil*). Gazele combustibile (C_2H_2 ; CH_4 , etc) sunt utilizate de Enercon Industries pentru tratamentul cu flacara si plasma al materialelor metalice.

Este cunoscut si faptul ca gazele polimerizabile precum cele fluorocarbonice (CF_4 sau C_3F_6) si monomerice (*HMDSO / hexamethylidisloxan = $C_6H_{18}Si_2O$*), in plasma se polimerizeaza si se depun pe suprafetele tratate, cu realizarea de suprafete hidrofobe/oleofobe.

Plasma la joasa presiune este larg utilizata in tratamentul multor materiale, unde si-a demonstrat avantajele fata de metodele chimice, dar are dezavantajul costurilor ridicate pentru echipamente si al fragmentarii fluxului tehnologic.

Tratamentul suprafetei exterioare si curate a autovehiculelor, cu plasma si gaze nepolimerizabile (*aer; Ar; He; N_2 ; O_2 ; CO_2 ; NH_3 ; etc*), asigura:

1. **indepartarea de material, gaze sau murdarie de la suprafata externa a acesteia**, ca urmare a bombardamentului acesteia cu ionii pozitivi ai gazelor de lucru din plasma si cu fotonii din plasma, cu efecte de:
 - 1-a. **curatare a suprafetei** adica indepartare a murdariei depuse pe suprafata, precum si a gazelor/vaporilor de apa adsorbite/adsorbiti la suprafata din mediul ambiant,
 - 1-b. **pulverizare/indepartare a unor straturi de material de la suprafata acestuia** la utilizarea argonului (*care este un gaz cu masa atomica mare*) drept gaz de lucru,
 - 1-c. **autoigienizarea/ sterilizarea suprafetei** prin distrugerea si indepartarea tuturor microbilor/ bacteriilor/ virusilor/fungiilor de la suprafata.
2. **modificari structurale sau compozitionale ale suprafetei tratate**, cu efecte de:
 - 2-a. **activare a suprafetei**, prin crearea de radicali liberi ce conduc la modificarea temporara a structurii chimice si polaritatii straturilor de la suprafata, ce are efecte in cresterea energiei de suprafata, respectiv in cresterea hidrofilicitatii suprafetei, pusa in evidenta prin cresterea unghiului de contact (*de udare*) a suprafetei, sau prin metoda testelor cu cerneala. Practic se poate obtine activarea suprafetelor tuturor materialelor folosind plasma cu gaz de lucru oxigen sau aer si efectul poate dura de la cateva minute pana la cateva luni. Crearea de radicali pe suprafata este de asemenea favorizata de fotonii (*radiatia ultravioleta*) din plasma.
 - 2-b. **functionalizare a suprafetei**, prin crearea la suprafata a unor radicali liberi, cu caracter permanent, atunci cand se foloseste drept gaz de lucru un **gaz reactiv** precum O_2 sau N_2 si care va permite realizarea de legaturi chimice puternice de tip covalent cu materialele ce se vor depune ulterior cu ajutorul plamei intr-o a doua etapa. Majoritatea materialelor naturale, netratate in plasma sunt hidrofobe.

Desi nu a fost utilizat pana in prezent fiind un procedeu foarte recent, **tratamentul cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor exterioare ale autovehiculelor** (*caroserie; parbriz, luneta, geamuri, aenexe, etc.*) este totusi un procedeu foarte atractiv pentru utilizare in domeniul auto deoarece ofera urmatoarele avantaje nete:

1. imbunatateste aderența acoperirilor de protectie sau decorative ale componentelor autovehiculului, in speta a vopselurilor,
2. asigura proprietati noi suprafetelor exterioare ale autovehiculului, precum: hidrofobie; hidrofilie; autoigienizare; autocuratare; purificare a aerului ambiant,
3. posibilitatea integrarii in fluxul tehnologic clasic de procesare al autovehiculelor prin introducerea de instalatii independente si automatizate/robotizate,
4. costurile instalatiilor de tratare cu plasma si de depunere nu este prea ridicat.

Se cunoaste faptul ca in prezent se utilizeaza gazele nepolimerizabile (*aer; Ar; He; N_2 ; O_2 ; CO_2 ; NH_3 , etc*) pentru testare si aplicare la scara industriala in diferite domenii a tratamentului cu plasma in atmosfera deschisa, de catre: Plasmatrete GmbH, Diener Electronic GmbH; Fraunhofer Institute; etc. Pentru a se asigura o crestere semnificativa a energiei de suprafata/ hidrofilicitatii/ unghiului de contact al unei picaturi de lichid cu suprafata materialului tratat cu plasma in atmosfera deschisa, conform inventiei se recomanda utilizarea aerului sau a oxigenului drept gaz/material reactiv de lucru in plasma.

Este cunoscut de asemenea faptul ca tratamentul cu plasma rece a unor componente auto se realizeaza recent de catre Plasmatreat GmbH.

Conform inventiei, pentru a se asigura suprafetelor auto proprietati antimicrobiene si de autocuratare prin fotocataliza sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet (UV), dar si din vizibil se depune un strat subtire (*nanometric/ micrometric*), rezistent si flexibil, realizat din unul din urmatoarele 5 materiale, alese functie de proprietatile urmarite: SiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{:N}$; $\text{TiO}_2\text{:N+Ag}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2\text{:N}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2\text{:N+Ag}$, plecand de la **nanopulberi** sau de la **dispersiile coloidale** ale acestora si folosind una din urmatoarele 5 metode de depunere:

1. **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferica** (*in atmosfera deschisa*) a **Nanopulberilor** (*APCPPDM-Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusa la punct recent si oferita comercial de Powder & Surface GmbH*) din oricare din cele 5 materiale prezentate anterior;
2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, cu Ajutaj in atmosfera deschisa a **dispersiilor coloidale** din oricare din cele 5 materiale prezentate anterior (*Ultrasonic Spray/ Atomization Method –USM/UAM; pusa la punct si oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*);
3. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare** cu aer comprimat a **dispersiilor coloidale** din oricare din cele 5 materiale prezentate anterior (*Air Spray/ Atomization Method-ASM/AAM*);
4. **Metoda Depunerii prin Imersie** in dispersiile coloidale ale unuia din cele 5 materiale prezentate anterior (*Dipping Method-DM*);
5. **Metoda Depunerii prin Stergere** (cu carpa; trafalet, etc) cu dispersii coloidale ale unuia din cele 5 materiale prezentate anterior (*Wiping Method-WM*).

Conform inventiei, doparea cu azot a straturilor nanometrice/ micrometrice fotocatalitice si flexibile din TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{+Ag}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2$ si $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2\text{+Ag}$ pentru deplasarea absorbtiei fotonice din domeniul ultraviolet in domeniul luminii vizibile, se poate face:

- a) in timpul depunerii nanopulberilor de TiO_2 sau din amestec de: $\text{TiO}_2\text{+Ag}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2$; $\text{TiO}_2\text{+ SiO}_2\text{+Ag}$, prin utilizarea azotului drept gaz de lucru in metoda ACPDP,
- b) dupa realizarea depunerilor din dispersii coloidale de: TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{+Ag}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2\text{+Ag}$, prin oricare din cele 4 metode prezentate anterior, folosind azotul drept gaz de lucru in tratamentul stratului depus cu plasma in atmosfera deschisa (metoda OAPST).

Functie de rolul fiecarei componente auto ce realizeaza suprafata exterioara/ interioara a autovehiculului se alege si tipul de tratament care sa asigure proprietatile adecvate.

Asfel:

1. luneta, parbrizul si geamurile autovehiculului trebuie sa asigure o vizibilitate cat mai buna a soferului si a pasagerilor atat cand ploua (*cand suprafata exterioara a geamurilor trebuie sa asigure scurgerea rapida a apei si deci trebuie sa aibe proprietati **hidrofile***) cat si cand este frig si geamul se abureste pe interior (*cand suprafata interioara a geamurilor trebuie sa fie de asemenea **hidrofila***) si acest lucru se obtine prin tratamentul cu plasma sau prin depunerea unui material cu proprietati fotocatalitice (TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{+Ag}$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2$; $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2\text{+Ag}$) ce imbunatatesc hidrofilicitatea suprafetelor, prin crearea de radicali OH. Hidrofilicitatea acoperirilor poate fi imbunatatita prin aplicarea unui tratament cu plasma tip OAPST.
2. suprafata exterioara a caroseriei autovehiculului trebuie sa aibe **proprietati de autocuratare a poluantilor atmosferici organici sau anorganici** (*praf, uleiuri, smog*) depusi sau adsorbiti pe suprafata sa (*cum e cazul noxelor auto gazoase: NO_x , SO_x si CO*) si acest lucru se realizeaza prin depunerea unui strat fotocatalitic, incolor si rezistent din TiO_2 sau $\text{TiO}_2\text{+SiO}_2$ dopat cu azot (*eventual si Ag*) pentru a fi activ fotocatalitic si sub actiunea luminii vizibile.
3. suprafata interioara a autovehiculului trebuie sa aibe proprietati de autocuratare si autoigienizare si acest lucru se realizeaza prin:

- a) depunerea unui strat din SiO_2 cu proprietati hidrofobe si autoigienizante.
- b) depunerea unui strat fotocatalitic, incolor si rezistent din TiO_2 sau $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ dopat cu azot si Ag pentru a fi autoigienizant si activ fotocatalitic atat in domeniul UV cat si sub actiunea luminii vizibile.

Potrivit inventiei depunerea de straturi subtiri nanometrice/micrometrice functionale din:

1. **SiO_2 , ce asigura suprafetelor auto proprietati hidrofobe/de respingere a apei (cu unghi de contact mare) si antimicrobiene (nu permite dezvoltarea microbilor, virusurilor, bacteriilor, fungiilor, etc.), se realizeaza prin:**
 - 1-a. depunerea de **SiO_2 -lichid**, procurabil comercial sub denumirea de Glass Liquid Schield (*nanopulberi de SiO_2 intr-un lichid purtator: apa sau etanol*), prin una din cele 4 metode (2-5) de depunere din dispersii coloidale, prezentate anterior.
 - 1-b. depunerea de **nanopulberi de SiO_2** , folosind metoda de depunere cu plasma rece la presiune atmosferica (*in atmosfera deschisa*) a nanopulberilor (*APCPPD-Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method*), care permite depunerea de nanopulberi cu folosirea aerului comprimat drept gaz de lucru.
2. **TiO_2 dopat cu 1-5% azot ($\text{TiO}_2:\text{N}$), ce asigura suprafetelor externe ale autovehiculului proprietati de autocuratare prin efect fotocatalitic sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil, se realizeaza prin depunerea de:**
 - 2-a. **nanopulberi de TiO_2** , folosind metoda de depunere cu plasma rece la presiune atmosferica (*in atmosfera deschisa*) a nanopulberilor de TiO_2 , folosind metoda APCPPD. Doparea cu azot se poate realiza fie folosind azotul drept gaz de lucru in metoda ACPPD, fie prin tratarea ulterioara a depunerii de TiO_2 cu plasma in atmosfera deschisa (*metoda OAPST*), folosind N_2 drept gaz de lucru.
 - 2-b. **dispersii coloidale din nanopulberi de TiO_2** , folosind una din metodele de depunere din dispersii coloidale (2-4), prezentate anterior, **combinata cu uscare (eventual la cuptor)**, pentru eliminarea solventilor/ lichidelor purtatoare **si cu Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST)**, pentru doparea cu azot si hidrofilicizarea suprafetei.
3. **TiO_2 dopat cu 1-5% azot si 1-3% Ag ($\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$), ce asigura suprafetelor externe ale autovehiculului proprietati de autocuratare prin efect fotocatalitic sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil, se realizeaza prin depunerea de:**
 - 3-a. **nanopulberi de TiO_2 si Ag**, folosind metoda de depunere cu plasma rece la presiune atmosferica (*in atmosfera deschisa*) a nanopulberilor de TiO_2 , si Ag folosind metoda APCPPD. Doparea cu azot se poate realiza fie folosind azotul drept gaz de lucru in metoda ACPPD, fie prin tratarea ulterioara a depunerii de TiO_2 si Ag cu plasma in atmosfera deschisa (*metoda OAPST*), folosind N_2 drept gaz de lucru.
 - 3-b. **dispersii coloidale din nanopulberi de TiO_2 si Ag**, folosind una din metodele de depunere din dispersii coloidale (2-4), prezentate anterior, **combinata cu uscare (eventual la cuptor)**, pentru eliminarea solventilor/ lichidelor purtatoare **si cu Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST)**, pentru doparea cu azot si hidrofilicizarea suprafetei.
4. **$\text{TiO}_2+(10-40\%)\text{SiO}_2$ dopat cu 1-5% azot ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}$), ce asigura suprafetelor auto proprietati de autocuratare prin efect fotocatalitic sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet (UV) si vizibil, se realizeaza prin depunerea de:**
 - 4-a. **amestec de nanopulberi de TiO_2 si SiO_2** , folosind metoda de depunere cu plasma rece la presiune atmosferica (*in atmosfera deschisa*) a nanopulberilor (*APCPPD*). Doparea cu azot se poate realiza fie folosind azotul drept gaz de lucru in metoda ACPPD, fie prin tratarea ulterioara a depunerii de $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ cu plasma in atmosfera deschisa (*metoda OAPST*), folosind N_2 ca gaz de lucru.

- 4-b. **dispersii coloidale din nanopulberi de TiO_2 si SiO_2** , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, prezentate anterior, **combinata cu uscare (eventual la cuptor)**, pentru eliminarea solventilor/lichidelor purtatoare **si cu Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST)**, pentru doparea cu azot si hidrofilicizarea suprafetei.
5. **$TiO_2+(10-40\%)SiO_2$ dopat cu 1-5% azot si 1-3% Ag ($TiO_2+SiO_2:N+Ag$)**, ce asigura suprafetelor auto proprietati de autocuratare prin efect fotocatalitic sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet (UV) si vizibil si efect autoigienizant sub actiunea argintului, se realizeaza prin depunerea de:
- 5-a. **amestec de nanopulberi de TiO_2 (90-60%), SiO_2 (10-40%) si Ag (1-3%)**, folosind metoda de depunere cu plasma rece la presiune atmosferica (in atmosfera deschisa) a nanopulberilor (APCPPD). Doparea cu azot se poate realiza fie folosind azotul drept gaz de lucru in metoda APCPD, fie prin tratarea ulterioara a depunerii de TiO_2+SiO_2+Ag cu plasma in atmosfera deschisa (metoda OAPST), folosind N_2 ca gaz de lucru.
- 5-b. **dispersii coloidale din nanopulberi de: TiO_2 (89-47%); SiO_2 (10-40%) si Ag (1-3%)**, folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, prezentate anterior, **combinata cu uscare (eventual la cuptor)**, pentru eliminarea solventilor/lichidelor purtatoare **si cu Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST)**, pentru doparea cu azot si hidrofilicizarea suprafetei.

Conform inventiei, pentru a asigura suprafetelor exterioare/ interioare ale autovehiculelor proprietati imbunatatite de:

1. **hidrofilie si cu efecte sensibile de imbunatatire a aderenței viitoarelor acoperiri**, se utilizeaza metoda clasica de tratare cu plasma a suprafetelor in atmosfera deschisa (OAPST) cu utilizarea gazelor nepolimerizabile precum: aer; Ar; He; N_2 ; O_2 ; etc.
2. **hidrofobie si autoigienizare prin distrugerea microbilor**, se utilizeaza depunera unui strat subtire nanometric/micrometric, rezistent si flexibil din SiO_2 .
3. **hidrofilie, precum si autoigienizare si autocuratare (descompunere a poluantilor)**, se utilizeaza depunera unui strat nanometric/micrometric, rezistent si flexibil din: 1. $TiO_2:N$ cu 1-5% N; 2. $TiO_2+SiO_2:N$ cu: 89-55% TiO_2 ; 10-40% SiO_2 si 1-5% N.

TiO_2 este procurabil comercial la preturi acceptabile, de la foarte multe companii din SUA, Germania, China, etc. sub forma de: a) nanopulberi cu dimensiuni nanometrice si structura cristalina de tip anataza b) dispersii coloidale (particule nanometrice solide dispersate intr-un lichid) c) aerosoli (particule solide sau lichide cu dimensiuni nanometrice dispersate intr-un gaz de transport).

SiO_2 este procurabil comercial sub forma de nanopulberi si recent si sub forma lichida de la: Liquid Glass Shield GmbH, CCM GmbH, Liqui-Glas Ltd-UK, etc.

Conform multor publicatii din literatura de specialitate, doparea substitutionala a TiO_2 cu N_2 (adica inlocuirea unor atomi de oxigen cu atomi de azot) este cea mai eficienta metoda de a deplasa limita benzii de absorbtie a materialului fotocatalitic (TiO_2 dopat) din domeniul UV ($\lambda_{max} \leq 390nm$) spre domeniul vizibil al spectrului solar ($400nm < \lambda < 750nm$) si conform inventiei are si marele avantaj ca se poate realiza simplu fie in procesul de depunere a materialului fotocatalitic prin metoda APCPD, folosind N_2 drept gaz de lucru, fie ulterior depunerii, folosind metoda OAPST, cu utilizarea N_2 drept gaz de lucru. Prin codoparea suplimentara a materialelor fotocatalitice (TiO_2 si TiO_2+SiO_2) cu un metal (Ag; Cu, etc) se poate imbunatati eficienta procesului de fotocataliza, dar si efectul de autoigienizare.

Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a materialelor pentru cresterea hidrofilicitatii acestora este cunoscuta in literatura de specialitate, iar metodele de depunere a materialelor din nanopulberi sau dispersii coloidale prin cele cinci metode prezentate anterior, nu sunt inca folosite in tratamentul nici unei componente auto (metalice, din plastic sau

textile) pentru a le crea proprietati hidrofobe, antimicrobiene sau cu autocuratare, dar sunt folosite in multe alte domenii.

Metoda de depunere a pulberilor nanometrice la presiune atmosferica, folosind plasma rece (*Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition- APCPPD*) este o metoda foarte recenta de depunere a straturilor subtiri in mediul ambiant, ce combina tehnologia producerii plamei reci cu tehnologia antrenarii si depunerii nanopulberilor (*procedeeul IMPAKT®*) si nu a fost utilizata pana in prezent la realizarea acoperirilor cu materiale fotocatalizatoare.

Aceasta tehnologie (ACPPD) se afla in stadiu de transfer tehnologic si de utilizare incipienta in aplicatii industriale de catre companiile: **Plasmatreat** (www.plasmatreat.de; www.plasmatreat.com); **Powder & Surface GmbH** (www.powderandsurface.de); si **Reinhausen Plasma GmbH** (www.reinhausen-plasma.com).

Dispozitivul de productie a plamei (*Plasma torch/ Plasma nozzle*), cu sau fara alimentare cu pulbere nanometrica este descris spre exemplu in Brevetul nr. US 6.800.336 B1 din 5. Octombrie 2004, autor Förnsel si altii si este disponibil comercial, cu diferite solutii tehnice la companiile: **Plasmatreat** (www.plasmatreat.de); **Diener Elektronik** (www.plasma.de); **ACXYS Atmospheric Plasma** (www.acxys.com), etc.

Dispozitivele de antrenare a nanopulberii sunt comerciale si se gasesc pe pagina web a companiei **Powder & Surface GmbH** (www.powderandsurface.de).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia o constituie elaborarea unui grup de tehnologii/ procedee noi si complexe de tratare in atmosfera deschisa, in regim manual sau automat, a suprafetei exterioare a autovehiculelor, prin combinarea metodei de tratare a suprafetelor in plasma la presiune atmosferica/ in atmosfera deschisa (**OAPST**) cu una din cele 5 metode de depunere a unui strat functional nanometric/micrometric din nanopulberi (prin metoda APCPPDM), sau din dispersii coloidale de nanopulberi (prin metodele: USM/UAM; ASM; DM; WM), ce permite inserarea echipamentelor aferente metodelor utilizate, in fluxul tehnologic de procesare al autovehiculelor, fara intreruperea acestuia.

Astfel, tratarea in plasma la presiune atmosferica a suprafetei exterioare a autovehiculelor prin metoda OAPST se poate face in regim manual (*de catre un operator*) sau in regim automat, prin instalatii automatizate si integrate in fluxul tehnologic.

Pentru tratarea in regim manual a suprafetei exterioare/ interioare a autovehiculelor prin metoda OAPST se pot folosi echipamentele din productia curenta (*disponibile comercial*) de la: Diener Elektronik GmbH, Acxys Technologies, Enercon Inc. etc., care sub comanda unui operator sa asigure deplasarea uniforma a plamei pe intreaga suprafata exterioara a autovehiculului si la distanta relativ constanta de aceasta (*5-10 mm*).

Pentru tratarea in plasma la presiune atmosferica (*in atmosfera deschisa*) a suprafetei exterioare a autovehiculului in regim automat trebuie sa se realizeze o instalatie specializata (*un robot*) care sa asigure mentinerea in plasma a fiecarui punct de pe aceasta suprafata timp de 1 ... 60 secunde, precum si mentinerea unei distante relativ constante de 5-10 mm intre suprafata externa de tratat si fata dispozitivului cu plasma (*plasma-torch*).

Procedeeul/ tehnologia de depunere a stratului nanometric/ micrometric functional din oricare din cele 5 materiale a fost detaliat anterior si poate fi realizat in regim manual (*de catre operator*), in cazul utilizarii metodelor de depunere tip ACPPD sau ASM/AAM, sau in regim automat prin integrarea in fluxul tehnologic al unuia din echipamentele corespunzatoare celor 5 metode de depunere din nanopulberi sau dispersii coloidale, prezentate anterior.

Tratarea suprafetelor din interiorul autovehiculului executate din materiale textile se poate face conform descrierilor prezentate in cererea de brevet de inventie "**Materiale si procedee ecologice si economice de tratare a materialelor textile, pentru a le asigura proprietati: hidrofile, hidrofobe, antimicrobiene sau de autocuratare**" depusa la OSIM cu nr. A00663/09.09.2013 de autorii acestei cereri de brevet (*Gheorghe Mateescu si Alice-Ortansa Mateescu*).

Detalii suplimentare privind un procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice sensibile la radiatia solara se gasesc in cererea de brevet de inventie "**Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului**" depusa la OSIM cu nr. A00305/18.04.2013 de aceeasi autori (*Gheorghe Mateescu si Alice-Ortansa Mateescu*).

Din multitudinea de combinatii posibile de:

- 1- gaze de lucru nepolimerizabile, utilizate (*aer; Ar; He; N₂; O₂; CO₂; NH₃; etc*) pentru tratarea cu plasma a suprafetelor exterioare/ interioare ale autovehiculelor prin metoda OAPST,
 - 2- materiale de acoperire: **SiO₂; TiO₂:N** (*cu 1-5%N*); **TiO₂:N+Ag** (*cu 1-5% N si 1-3% Ag*); **TiO₂+SiO₂:N** (*cu: 89-55% TiO₂; 10-40% SiO₂ si 1-5% N*); **TiO₂+SiO₂:N+Ag**, (*cu: 88-55% TiO₂; 10-40% SiO₂; 1-3% N si 1-2% Ag*), pentru depunerea stratului nanometric functional cu proprietati: hidrofobe; antibacteriene sau cu autocuratare fotocatalitica.
 - 3- metode de depunere a stratului nanometric functional din nanopulberi (**ACPPDM**) sau din dispersii colidale de nanopulberi (**USM/UAM; USM/UAM; ASM; ASM; DM**)
 - 5- tipul de material (*metal, plastic, sticla, textil*) pe care se face acoperirea,
- se prezinta mai jos 7 procedee de tratare a suprafetelor exterioare si/ sau interioare ale autovehiculelor, cu plasma in atmosfera deschisa si/ sau prin depuneri de straturi subtiri din (SiO₂; TiO₂:N; TiO₂:N+Ag; TiO₂+SiO₂:N; TiO₂+SiO₂:N+Ag, plecand de la **nanopulberi** sau de la **dispersiile coloidale**), pentru a le asigura proprietati de: reducere indirecta a noxelor auto; antiaburire; autoigienizare; antiprafuire si autocuratare,

1. Procedeu ecologic de tratare in plasma a caroseriei autovehiculului inainte de vopsire cu metoda OAPST pentru a i se asigura imbunatatirea aderenței stratului de vopsea prin curatarea, activarea, hidrofilizarea si functionalizarea acesteia, fara a mai fi necesare alte tratamente de pregatire (*chimice, mecanice, etc.*).

Procedeul cuprinde o singura faza si anume tratarea inainte de vopsire a caroseriei auto pe ambele fete si pe intreaga suprafata cu plasma, folosind metoda OAPST cu gaz de lucru oxigenul si poate fi realizat in regim manual sau automat. Viteza de deplasare a plasmei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata caroseriei sa fie in contact cu plasma o durata de 1-60 secunde.

2. Procedeu ecologic si economic de reducere indirecta a noxelor produse de un autovehicul, prin depunerea pe suprafata exterioara a autovehiculului (*caroserie; geamuri; luneta, parbriz; jante*) aflata in stadiu final de finisare, a un strat subtire din: **TiO₂:N; TiO₂:N+Ag; TiO₂+SiO₂:N; TiO₂+SiO₂:N+Ag**, care prin activitatea fotocatalitica sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil descompune noxele auto gazoase (*CO; NO_x; SO_x*) ce se depun pe suprafata tratata.

Procedeul cuprinde urmatoarele 2 sau 3 faze:

- a. Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plasmei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
- b. Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de SiO₂ cu grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm, folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea SiO₂ lichid, sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de SiO₂.
- c. In cazul utilizarii metodelor de depunere din SiO₂ lichid este necesara si o faza de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa sau etanol*).

3. Procedeu ecologic de tratare a caroseriei autovehiculului, aflata in stadiu final de finisare, pentru a i se asigura **proprietati hidrofobe**, dar si **antimicrobiene**, folosind depunerea de SiO_2 , prin metode de depunere din dispersii coloidale de SiO_2 (SiO_2 lichid) sau din nanopulberi de SiO_2 .

Procedeu cuprinde urmatoarele 2 sau 3 faze:

- Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plamei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
- Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de SiO_2 cu grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea SiO_2 lichid, sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de SiO_2 .
- In cazul utilizarii metodelor de depunere din SiO_2 lichid este necesara si o faza de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa sau etanol*).

4. Procedeu ecologic de tratare a caroseriei autovehiculului, aflata in stadiu final de finisare, pentru a i se asigura **proprietati hidrofile, antimicrobiene si cu autocuratare fotocatalitica**, folosind depunerea de TiO_2 dopat cu azot ($\text{TiO}_2:\text{N}$),

Procedeu cuprinde urmatoarele 2, 3 sau 4 faze:

- Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plamei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
- Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de SiO_2 cu grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea TiO_2 , sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de TiO_2 .
- In cazul utilizarii metodelor de depunere din dispersii colidale de TiO_2 este necesara si o faza de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa/ etanol*).
- Doparea cu azot a stratului de TiO_2 se poate face in timpul depunerii acestuia din nanopulberi folosind metoda ACPPD, sau ulterior depunerii stratului de TiO_2 din dispersii coloidale de TiO_2 folosind metoda OAPST cu gaz de lucru N_2 .

5. Procedeu ecologic de tratare a caroseriei autovehiculului, aflata in stadiu final de finisare, pentru a i se asigura **proprietati hidrofile, antimicrobiene si cu autocuratare fotocatalitica**, folosind depunerea de TiO_2 dopat cu azot si Ag ($\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$),

Procedeu cuprinde urmatoarele 2, 3 sau 4 faze:

- Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plamei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
- Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de TiO_2+Ag cu grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea TiO_2+Ag , sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de TiO_2 si Ag.
- In cazul utilizarii metodelor de depunere din dispersii colidale de TiO_2+Ag este necesara si o faza suplimentara de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa/ etanol*).

f

- d. Doparea cu azot a stratului de TiO_2+Ag se poate face in timpul depunerii acestuia din nanopulberi folosind metoda ACPPD, sau ulterior depunerii stratului de TiO_2+Ag din dispersii coloidale de TiO_2+Ag folosind metoda OAPST cu gaz de lucru N_2 .
6. Procedeu ecologic de tratare a materialelor textile pentru a le asigura **proprietati hidrofile, antimicrobiene si cu autocuratare fotocatalitica**, folosind depunerea de **TiO_2+SiO_2 , dopat cu azot ($TiO_2+SiO_2:N$)**,
Procedeul cuprinde urmatoarele 2, 3 sau 4 faze:
- Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plamei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
 - Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de TiO_2+SiO_2 cu 10-40% SiO_2 si grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea TiO_2+SiO_2 , sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de TiO_2+SiO_2 .
 - In cazul utilizarii metodelor de depunere din dispersii coloidale de TiO_2 este necesara si o faza de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa/ etanol*).
 - Doparea cu azot a stratului de TiO_2 se poate face in timpul depunerii acestuia din nanopulberi folosind metoda ACPPD, sau ulterior depunerii stratului de TiO_2 din dispersii coloidale de TiO_2 folosind metoda OAPST cu gaz de lucru N_2 .
7. Procedeu ecologic de tratare a materialelor textile pentru a le asigura **proprietati hidrofile, antimicrobiene si cu autocuratare fotocatalitica**, folosind depunerea de **TiO_2+SiO_2 dopat cu azot si Ag ($TiO_2+SiO_2:N+Ag$)**.
Procedeul cuprinde urmatoarele 2, 3 sau 4 faze:
- Tratarea suprafetei exterioare a autovehiculului, aflata in stare finala si completa de finisare, cu plasma in atmosfera deschisa, folosind metoda OAPST si aerul ca gaz de lucru. Viteza de deplasare a plamei se alege astfel incat orice punct de pe suprafata suprafetei exterioare a autovehiculului sa fie in contact cu plasma pe o durata reglabila de la 1 la 60 de secunde
 - Depunerea pe suprafetele exterioare ale autovehiculului a unui strat de TiO_2+SiO_2+Ag cu 10-40% SiO_2 ; 1-5%Ag si grosime nanometrica de 1-100 nm, sau micrometrica de 1-10 μm , folosind una din cele 4 metode de depunere din dispersii coloidale, pentru depunerea TiO_2+SiO_2+Ag , sau metoda ACPPD pentru depunerea din nanopulberi de TiO_2+SiO_2+Ag .
 - In cazul utilizarii metodelor de depunere din dispersii coloidale de TiO_2+SiO_2+Ag este necesara si o faza de uscare pentru eliminarea prin evaporare a lichidului purtator (*apa/ etanol*).
 - Doparea cu azot a stratului de TiO_2 se poate face in timpul depunerii acestuia din nanopulberi folosind metoda ACPPD, sau ulterior depunerii stratului de TiO_2 din dispersii coloidale de TiO_2 folosind metoda OAPST cu gaz de lucru N_2 .

Handwritten signature

REVENDICARILE INVENTIEI

Materiale si structuri de straturi subtiri de acoperire cu proprietati fotocatalitice si antimicrobiene si procedee de tratament a suprafetelor exterioare si interioare ale autovehiculelor pentru a le asigura proprietati de: hidrofilizare, aderenta, antiaburire, autoigienizare, antiprafuire, autocuratare si reducere indirecta a noxelor auto

1. Strat de acoperire din SiO_2 a suprafetei exterioare si interioare a autovehiculelor, **caracterizat prin aceea ca:** este incolor si nu modifica culoarea suprafetei acoperite; are dimensiuni nanometrice sau micrometrice; asigura suprafetei tratate proprietati: superhidrofobe (*de respingere a apei si uleiului, etc.*); de antiprafuire (*efectul non-stick*) si de curatare usoara de murdarie (*efectul easy-clean*); antimicrobiene (*nu permite dezvoltarea microbilor*); se poate depune din nanopulberi de SiO_2 sau din SiO_2 lichid (*dispersie coloidala de SiO_2 in apa sau etanol*).
2. Strat de acoperire din TiO_2 dopat cu azot ($\text{TiO}_2:\text{N}$) a suprafetei exterioare a autovehiculelor, **caracterizat prin aceea ca:** procentul de azot variaza intre 1 si 5%; este incolor si nu modifica culoarea suprafetei acoperite; sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati: hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici pe aceasta, inclusiv a noxelor auto (CO ; NO_x ; SO_x) din mediul inconjurator; se depune din nanopulberi de TiO_2 sau din dispersie coloidala de TiO_2 in apa sau etanol, iar doparea cu azot se poate realiza prin tratarea stratului depus cu plasma de azot in atmosfera deschisa, sau in timpul procesului de depunere din nanopulberi, folosind metoda Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition Method.
3. Strat de acoperire din TiO_2 dopat cu azot si argint ($\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$) a suprafetei exterioare si interioare a autovehiculelor, **caracterizat prin aceea ca:** procentul de azot variaza intre 1 si 5% iar procentul de Ag variaza intre 1 si 3%; este incolor si nu modifica culoarea suprafetei acoperite; sub actiunea radiatiei solare ultraviolete si vizibile asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati: hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a noxelor auto (CO ; NO_x ; SO_x) din mediul inconjurator; se poate depune din nanopulberi de SiO_2 si Ag sau din dispersie coloidala de $\text{SiO}_2 + \text{Ag}$ in apa sau etanol, iar doparea cu azot se poate realiza prin tratarea cu plasma de azot in atmosfera deschisa a stratului depus, sau in timpul procesului de depunere din nanopulberi, folosind metoda Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition Method.
4. Strat de acoperire din $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ dopat cu azot ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}$) a suprafetei exterioare a autovehiculelor, **caracterizat prin aceea ca:** procentul de SiO_2 variaza intre 10 si 40%, iar procentul de azot variaza intre 1 si 5%; este incolor si nu modifica culoarea suprafetei acoperite; sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati: hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor pe aceasta de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a noxelor auto (CO ; NO_x ; SO_x) din mediul inconjurator; se poate depune din nanopulberi de $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ sau din dispersie coloidala de $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ in apa sau etanol, iar doparea cu azot se poate realiza prin tratarea cu plasma de azot in atmosfera deschisa a stratului depus din dispersii coloidale de $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, sau in timpul procesului de depunere din nanopulberi de $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, folosind metoda Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition Method.
5. Strat de acoperire din $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ dopat cu azot si Ag ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$) a suprafetei exterioare a autovehiculelor, **caracterizat prin aceea ca:** procentul de SiO_2 variaza intre 10 si 40%, procentul de azot variaza intre 1 si 5%, iar procentul de Ag variaza intre 1 si 3%; este incolor si nu modifica culoarea suprafetei acoperite; sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil asigura suprafetei exterioare a autovehiculelor proprietati: hidrofile, antimicrobiene si de autocuratare fotocatalitica a depunerilor pe aceasta de poluanti organici sau anorganici, inclusiv a noxelor auto (CO ; NO_x ; SO_x) din

- mediul inconjurator; se poate depune din nanopulberi de TiO_2+SiO_2+Ag sau din dispersie coloidala de TiO_2+SiO_2+Ag in apa sau etanol, iar doparea cu azot se poate realiza prin tratarea cu plasma de azot in atmosfera deschisa a stratului depus din dispersie coloidala de TiO_2+SiO_2+Ag , sau in timpul procesului de depunere din nanopulberi de TiO_2+SiO_2+Ag , folosind metoda Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition Method.
6. Procedeu ecologic si economic de tratare a caroseriei autovehiculului inainte de vopsire, **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza pentru pregatirea acesteia in vederea vopsirii, **Metoda Tratarii Suprafetelor cu Plasma Rece, la Presiune Atmosferica /in Atmosfera Deschisa (MTS-PR-PA/OA), in regim manual sau automat, cu o durata de expunere in plasma pentru fiecare punct al acesteia de 1 ... 60 secunde, care asigura imbunatatirea aderenței stratului de vopsea prin curatarea, activarea, si functionalizarea acesteia, fara a mai fi necesare alte tratamente de pregatire (chimice, mecanice, etc.)**
 7. Procedeu ecologic si economic de reducere indirecta a noxelor produse de un autovehicul, caracterizat prin aceea ca suprafata exterioara a autovehiculului (*caroserie; geamuri; luneta, parbriz; jante*) este acoperita cu un strat cu efect fotocatalitic din: **$TiO_2:N$; $TiO_2:N+Ag$; $TiO_2+SiO_2:N$; $TiO_2+SiO_2:N+Ag$** , care prin activitatea fotocatalitica sub actiunea radiatiei solare din domeniul ultraviolet si vizibil descompune noxele auto gazoase (CO ; NO_x ; SO_x) ce se depun pe suprafata tratata.
 8. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculului (*caroserie, geamuri, parbriz, luneta, roti*) precum si a suprafetei interioare a autovehiculului, in regim manual sau automat, **caracterizat prin aceea ca asigura acestora, proprietati hidrofile (de atragere a apei) si antimicrobiene**, prin **Tratarea Suprafetei exterioare/interioare a autovehiculelor cu Plasma Rece de Oxigen/Aer, la Presiune Atmosferica**, urmata apoi de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm) sau micrometric, functional si flexibil din SiO_2 , obtinut prin depunere din:
 1. SiO_2 lichid (dispersie coloidala de SiO_2) prin una din urmatoarele 4 metode:
 1. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, (*Ultrasonic Spraying Method*) cu ajutor in atmosfera deschisa (*pusa la punct si oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*), a SiO_2 lichid;
 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare (Spraying Mthod)** cu aer comprimat a SiO_2 lichid;
 3. **Metoda Depunerii prin Imersie (Immersion Method)** in SiO_2 lichid;
 4. **Metoda Depunerii prin Stergere (Wiping Method)** cu carpa/trafalet a SiO_2 lichid. si urmata de **Uscarea** naturala sau la cuptor a depunerii pentru evaporarea lichidului de transport (*apa sau etanol*),
 2. Nanopulberi de SiO_2 prin Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferica (in atmosfera deschisa) a Nanopulberilor (APCPPDM - Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusa la punct recent si oferita comercial de Powder & Surface GmbH).
 9. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculului (*caroserie, geamuri, parbriz, luneta, roti*), in regim manual sau automat, **caracterizat prin aceea ca asigura acesteia, proprietati hidrofile (de atragere a apei) si antimicrobiene**, prin **Tratarea Suprafetei exterioare a autovehiculelor cu Plasma Rece de Oxigen/Aer, la Presiune Atmosferica**, urmata apoi de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm) sau micrometric, functional si flexibil din TiO_2 dopat cu N in proportie de 1-5% ($TiO_2:N$), obtinut prin depunere din:
 1. dispersie coloidala de TiO_2 prin una din urmatoarele 4 metode, urmata de **Uscarea** naturala sau la cuptor a depunerii pentru evaporarea lichidului de transport:
 1. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, (*Ultrasonic Spraying Method*) cu ajutor in atmosfera deschisa (*pusa la punct si oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*), a dispersiei coloidale de TiO_2 ;
 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare (Spraying Mthod)**

cu aer comprimat a SiO_2 lichid;

3. **Metoda Depunerii prin Imersie** (*Immersion Method*) in SiO_2 lichid;
 4. **Metoda Depunerii prin Stergere** (*Wiping Method*) cu carpa/trafalet a SiO_2 lichid.
2. Nanopulberi de SiO_2 prin **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferica** (*in atmosfera deschisa*) a **Nanopulberilor** (*APCPPDM - Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusa la punct recent si oferita comercial de Powder & Surface GmbH*)

Conform inventiei, doparea cu azot a straturilor nanometrice fotocatalitice si flexibile din TiO_2 pentru deplasarea absorbtiei fotonice din domeniul ultraviolet in domeniul luminii vizibile, se poate face:

- c) in timpul depunerii nanopulberilor de TiO_2 prin utilizarea azotului drept gaz de lucru in metoda ACPD,
 - d) dupa realizarea depunerilor din dispersii coloidale de TiO_2 prin oricare din cele 4 metode prezentate anterior, folosind azotul drept gaz de lucru in tratamentul stratului depus cu plasma in atmosfera deschisa (*OAPST/ MTS-PR-PA*).
10. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculului (*caroserie, geamuri, parbriz, luneta, roti*), in regim manual sau automat, **caracterizat prin aceea ca asigura acesteia, proprietati hidrofile** (*de atragere a apei*) **si antimicrobiene**, prin **Tratarea Suprafetei exterioare a autovehiculelor cu Plasma Rece de Oxigen/Aer, la Presiune Atmosferica**, urmata apoi de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm) sau micrometric, functional si flexibil din TiO_2 **dopat cu N in proportie de 1-5% si Ag in proportie de 1-3% ($\text{TiO}_2:\text{N}+\text{Ag}$)**, obtinut prin depunere din:

1. dispersie coloidala de TiO_2+Ag prin una din urmatoarele 4 metode, urmata de **Uscarea** naturala sau la cuptor a depunerii pentru evaporarea lichidului de transport (*apa sau etanol*):
 1. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, (*Ultrasonic Spraying Method*) cu ajutorul in atmosfera deschisa (*pusa la punct si oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*), a dispersiei coloidale de $\text{TiO}_2 +\text{Ag}$;
 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare** (*Spraying Method*) cu aer comprimat a dispersiei coloidale de $\text{TiO}_2 +\text{Ag}$;
 3. **Metoda Depunerii prin Imersie** (*Immersion Method*) in dispersie coloidala de $\text{TiO}_2 +\text{Ag}$;
 4. **Metoda Depunerii prin Stergere** (*Wiping Method*) cu carpa/trafalet a SiO_2 lichid.
2. Amestec de nanopulberi de TiO_2 si Ag prin **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferica** (*in atmosfera deschisa*) a **Nanopulberilor** (*APCPPDM - Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusa la punct recent si oferita comercial de Powder & Surface GmbH*).

Conform inventiei, doparea cu azot a straturilor nanometrice fotocatalitice si flexibile din TiO_2+Ag pentru deplasarea absorbtiei fotonice din domeniul ultraviolet in domeniul luminii vizibile, se poate face:

- e) in timpul depunerii amestecului de nanopulberi din TiO_2 si Ag prin utilizarea azotului drept gaz de lucru in metoda ACPD,
 - f) dupa realizarea depunerilor din dispersii coloidale de TiO_2 si Ag prin oricare din cele 4 metode prezentate anterior, folosind azotul drept gaz de lucru in tratamentul stratului depus cu plasma in atmosfera deschisa (*OAPST*).
11. Procedeu ecologic si economic de tratare cu plasma a suprafetei exterioare a autovehiculului (*caroserie, geamuri, parbriz, luneta, roti*), in regim manual sau automat, **caracterizat prin aceea ca asigura acesteia, proprietati hidrofile** (*de atragere a apei*) **si antimicrobiene**, prin **Tratarea Suprafetei exterioare a autovehiculelor cu Plasma Rece de Oxigen/Aer, la Presiune Atmosferica**, urmata apoi de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm)/ micrometric (1-10 μm), functional si flexibil din amestec de TiO_2 cu 10-40% SiO_2 , **dopat cu N in proportie de 1-5% ($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2:\text{N}$)**, obtinut prin depunere din:

2. dispersie coloidală de TiO_2 și SiO_2 (10-40%) prin una din următoarele 4 metode, urmata de **Uscarea** naturală sau la cuptor a depunerii pentru evaporarea lichidului de transport (*apa sau etanol*):
 1. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, (*Ultrasonic Spraying Method*) cu ajutor în atmosferă deschisă (*pusa la punct și oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*), a dispersiei coloidale de TiO_2 ;
 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare** (*Spraying Mthod*) cu aer comprimat a SiO_2 lichid;
 3. **Metoda Depunerii prin Imersie** (*Immersion Method*) în SiO_2 lichid;
 4. **Metoda Depunerii prin Stergere** (*Wiping Method*) cu carpa/trafalet a SiO_2 lichid.
2. Nanopulberi de TiO_2 și SiO_2 prin **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferică** (*in atmosfera deschisa*) a **Nanopulberilor** (*APCPPDM - Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusă la punct recent și oferita comercial de Powder & Surface GmbH*)

Conform invenției, doparea cu azot a straturilor nanometrice fotocatalitice și flexibile din TiO_2+SiO_2 pentru deplasarea absorbției fotonice din domeniul ultraviolet în domeniul luminii vizibile, se poate face:

- g) în timpul depunerii nanopulberilor de TiO_2 prin utilizarea azotului drept gaz de lucru în metoda ACPD,
 - h) după realizarea depunerilor din dispersii coloidale de TiO_2 prin oricare din cele 4 metode prezentate anterior, folosind azotul drept gaz de lucru în tratamentul stratului depus cu plasma în atmosferă deschisă (OAPST).
12. Procedeu ecologic și economic de tratare cu plasma a suprafeței exterioare a autovehiculului (*caroserie, geamuri, parbriz, luneta, roti*), în regim manual sau automat, **caracterizat prin aceea ca asigură** acesteia, **proprietăți hidrofile** (*de atragere a apei*) **și antimicrobiene**, prin **Tratarea Suprafeței exterioare a autovehiculelor cu Plasma Rece de Oxigen/Aer, la Presiune Atmosferică**, urmata apoi de depunerea unui strat nanometric (1-100 nm)/ micrometric (1-10 μ m), funcțional și flexibil din amestec de TiO_2 cu 10-40% SiO_2 , **dopat cu N în proporție de 1-5% și Ag în proporție de 1-3% ($TiO_2+SiO_2:N+Ag$)**, obținut prin depunere din:

3. dispersie coloidală de TiO_2+SiO_2 (10-40)+Ag (1-3%) prin una din următoarele 4 metode, urmata de **Uscarea** naturală sau la cuptor a depunerii pentru evaporarea lichidului de transport (*apa sau etanol*):
 1. **Metoda Depunerii prin Spreiere/Atomizare Ultrasonica**, (*Ultrasonic Spraying Method*) cu ajutor în atmosferă deschisă (*pusa la punct și oferita comercial de Sono-Tek Corporation din SUA*), a dispersiei coloidale de TiO_2 ;
 2. **Metoda Depunerii prin Spreiere/ Atomizare/ Pulverizare** (*Spraying Mthod*) cu aer comprimat a SiO_2 lichid;
 3. **Metoda Depunerii prin Imersie** (*Immersion Method*) în SiO_2 lichid;
 4. **Metoda Depunerii prin Stergere** (*Wiping Method*) cu carpa/trafalet a SiO_2 lichid.
2. Nanopulberi de TiO_2+SiO_2+Ag prin **Metoda de Depunere cu Plasma Rece la Presiune Atmosferică** (*in atmosfera deschisa*) a **Nanopulberilor** (*APCPPDM - Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition Method; pusă la punct recent și oferita comercial de Powder & Surface GmbH*)

Conform invenției, doparea cu azot a straturilor nanometrice fotocatalitice și flexibile din TiO_2+SiO_2+Ag pentru deplasarea absorbției fotonice din domeniul ultraviolet în domeniul luminii vizibile, se poate face:

- i) în timpul depunerii amestecului de nanopulberi din TiO_2+SiO_2+Ag prin utilizarea azotului drept gaz de lucru în metoda ACPD,
- j) după realizarea depunerilor din dispersii coloidale de TiO_2+SiO_2+Ag prin oricare din cele 4 metode prezentate anterior, folosind azotul drept gaz de lucru în tratamentul stratului depus cu plasma în atmosferă deschisă (OAPST).