



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00928**

(22) Data de depozit: **28/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2020** BOPI nr. **12/2020**

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

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ȘI PIELĂRIE,**
STR. LUCREȚIU PĂTRĂȘCANU NR. 16,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **MGM STAR CONSTRUCT S.R.L.,**
STR. PINCOTA NR. 7, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,**
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:

- **NICULESCU CLAUDIA CORNELIA,**
ALEEA BARAJUL SADULUI, NR. 7, BL. M4,
SC. C, ET. 7, AP. 118, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **GHIȚULEASA PYERINA CARMEN,**
STR. ANASTASIE PANU NR. 2, BL. A1,
SC. 3, AP. 64, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
- **DUMITRESCU IULIANA,**
STR. DEALUL ȚUGULEA NR. 24-30, BL. 16,
SC. 1, ET. 1, AP. 6, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

- **SOBETKII ARKADII, STR. CREMENITA NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **VIȘAN MIHAI, STR. PANCOTA NR. 7, BL. 13, SC. 1, ET. 6, AP. 19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PITICESCU ROXANA MIOARA,**
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155, BL. 21,
SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **BOGDĂNESCU CRISTIAN,**
STR. LIVIU REBREANU NR. 13A, BL. N20,
SC. 1, AP. 23, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

Niculescu, C. și colab., "Nanoparticles and deposition method for photocatalytic textiles and durable wood", ICAMS 2014-5th International Conference on Advanced Materials and Systems, 23-25 octombrie 2014, INCDTP-ICPI, România; CN100999816 A

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A SUPRAFEȚEI OBIECTELOR
DIN LEMN ÎN SCOPUL ÎMBUNĂTĂȚIRII DURABILITĂȚII**



RO 131085 B1

1 Invenția se referă la un procedeu ecologic de tratare a suprafeței obiectelor din lemn și/sau decorative în scopul îmbunătățirii durabilității.

3 Procedeu este utilizat la tratarea suprafeței obiectelor de artă și/sau decorative din lemn cu nanoparticule de TiO_2 , în scopul îmbunătățirii rezistenței la umiditate, fungi, bacterii, termite și la acțiunea razelor solare.

5 Este cunoscut că lemnul nu este un material natural durabil, este sensibil la umiditate, datorită naturii hidrofile a peretelui celular constituit din celuloză, hemiceluloză și lignină. Ca urmare, conținutul de umiditate din lemn variază în funcție de schimbările de umiditate și temperatură din mediul înconjurător. Variația conținutului de umiditate sub punctul de saturație a fibrelor determină modificări dimensionale în lemn ce pot duce la fisurare, curbare, contracție și umflare ce cauzează probleme practice importante în utilizarea lemnului. În plus, umiditatea excesivă favorizează atacul fungic care conduce la schimbarea culorii și, în cel mai rău caz, la degradare. Nici o specie de lemn nu este imună la astfel de atacuri, deși variații de durabilitate există în funcție de natura chimică sau fizică a speciilor individuale. Modificarea dimensiunilor și crăparea lemnului sunt aspecte nedorite atât la obiectele de artă cât și în lemnul utilizat în construcții.

17 Microbii din lemn sunt clasificați în două grupe în funcție de activitatea lor enzimatică și capacitatea de descompunere. Grupa 1 este formată din ciuperci protozoare cu membrană celulară iar Grupa 2 include bacteriile, organisme unicelulare fără membrană. Ciupercile joacă un rol considerabil în deteriorarea obiectelor de lemn ale patrimoniului cultural, acestea favorizând descompunerea lemnului. Durabilitatea poate fi conferită prin limitarea accesului la hrană, umiditate sau aer a organismelor invadatoare și există multe exemple de lemn acoperite prin diverse procedee, care au rezistat peste secole. Alternativ, durabilitatea lemnului poate fi obținută prin încorporarea de substanțe chimice în structura lemnului, care pot fi toxice sau indirect active împotriva invadatorilor, de exemplu prin afectarea capacității de reproducere. Aceste produse chimice sunt denumite produse de protecție a lemnului. Inhibarea degradării biologice și îmbunătățirea rezistenței la apă a lemnului sunt caracteristicile care trebuie îmbunătățite. Studiile au dovedit ca tratarea cu nanoparticule de TiO_2 oferă un spectru larg de acțiune împotriva microorganismelor, inclusiv bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, fungi și tulpini rezistente la multe dintre medicamente. Este important faptul că nanoparticulele de TiO_2 nu sunt toxice și nu au efecte imprevizibile asupra sănătății umane. Mecanismul de activitate biocidă indusă de TiO_2 constă în atacul oxidativ asupra membranei celulare exterioare/interioare a microorganismelor, precum și modificări ale coenzimei A, de care depinde activitatea enzimelor, și deteriorarea ADN-ului prin radicalii hidroxil, conform Anna Kubacka, María Suárez Diez, David Rojo, Rafael Bargiela, Sergio Ciordia, Inés Zapcio, Juan P. Albar, Coral Barbas, Vitor A. P. Martins dos Santos, Marcos Fernández-García & Manuel Ferrer, Scientific Reports 4, Article number: 4134, 2014, nature.com Publications A-Z index.

37 Este cunoscut din cererea de brevet de invenție a **2011 00576** un procedeu și un produs de tratare a obiectelor de artă și/sau patrimoniu, după restaurare, prin vernisare cu un produs pe bază de ulei de in și ulei de santal. Produsul se aplică pe lemn cu pensula, filmul rezultat fiind dur și lucios, rezistent la acțiunea razelor solare, cu proprietăți antifungice.

41 Mai este cunoscută metoda de tratare a lemnului prin introducerea în substanțele de conservare ale acestuia a unui fotocatalizator (TiO_2) dopat cu carbon, azot sau nanoparticule de paladiu. În conservantul pentru lemn se introduce cel puțin o substanță organică, un compus organic și/sau cel puțin un biocid, mai multe fungicide (ex. triazol, imidazol, săruri de cupru, formaldehidă etc) și insecticide (ex. esteri ai acidului fosforic, piretroizi, carbamați etc). Metoda de tratare descrisă în cererea de brevet **EP 2668010 A1** constă fie în depunerea substanțelor pe suprafața lemnului, fie în interiorul acestuia.

RO 131085 B1

Mai este cunoscută metoda de tratare a unui element de lemn prin încălzirea elementului pentru eliminarea umidității, urmată de depresurizare și presurizare, precum și aparatul utilizat pentru acest tratament. 1
3

Procesele sunt efectuate în rezervoare închise în care se aplică presiune și/sau vid. Astfel de procese sunt adesea adaptate pentru producția pe scară largă și, în general, cuprind etapele: încărcarea elementelor de lemn pe carusele speciale în cilindru, presurizarea cilindrului la 12 bar timp de 30 min, în scopul de a permite lichidului de conservare să intre în lemn și în final aplicarea de vid timp de 15 min pentru a îndepărta excesul de conservant. Astfel de procese, în condiții controlate, pot fi repetate pentru a obține o mai bună penetrare a lichidului de conservare în lemn. 5
7
9

Lichidul de tratare poate fi un lichid de conservare a lemnului (dinatrium octaborat-tetra- borat în monoetilen glicol), o vopsea (de exemplu alchidică) sau un compus chimic pe bază de apă-ulei sau ulei. Elementul de lemn poate fi din orice specie de lemn și poate fi de orice formă, inclusiv format din mai multe piese. Aparatul pentru tratarea a cel puțin unui element de lemn, cuprinde o structură de sprijin pentru elementul de lemn și mijloace pentru încălzirea electromagnetică a lemnului, ce constau în cel puțin o pereche de electrozi poziționați pe părțile laterale ale elementului de lemn. Montarea de electrozi pe părțile opuse este impusă de necesitatea ca încălzirea să se producă la cel puțin două laturi ale elementului de lemn. Frecvența radiației variază în intervalul de 10 până la 30 MHz. Greutatea relativă a pieselor din lemn crește după tratament cu 38% până la 136%, ca urmare a înglobării unei cantități mai mari de produs de conservare, se arată în brevetul **EP 2582502 B1**. 11
13
15
17
19
21

Din cererea de brevet **EP095694 A1** este cunoscut un aparat și o metodă de tratare a suprafeței lemnului, fibrelor de lemn și materialelor pe bază de lemn, în plasmă electrică la presiune atmosferică. Suprafața lemnului activată în plasmă este ulterior acoperită cu un strat polimeric prin laminare, printare, vopsire sprayere sau pulberi electrostatice. Proprietățile lemnului tratat prin acest procedeu sunt: unghi de contact mic (lemn hidrofob), creșterea adezivității și a cantității de substanțe de tratare (rășină melaminică). 23
25
27

De asemenea, cererea de brevet **CN 102581904** descrie o metodă de auto-curățare a pardoselii din lemn masiv vopsită prin ablație laser. Suprafața podelei din lemn masiv acoperită cu vopsea este supusă razelor unui laser pulsator obținându-se o temperatură ridicată într-o structură de puncte, conform unui program de micromodelare multiscală; în această zonă a suprafeței pardoselii vopseaua este vaporizată formându-se o structură proeminentă conică sau cilindrică fină și dură de nano/microcompozit. 29
31
33

Este cunoscută metoda de obținere a țintelor de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu diferite metale sau oxizi metalici. De ex. obținerea țintei de TiO_2 dopat cu WO_3 prin mojararea cantităților stoechiometrice, turnare într-o matriță de inox și calcinare. Operația de măcinare și calcinare se repetă de cel puțin 3 ori. Țintele de WO_3 pur și cu TiO_2 astfel preparate au fost calcinate la $900^\circ C$ timp de 5 h, urmate de calcinare cu o creștere a temperaturii la $1000^\circ C$ timp de 1 h și o scădere a temperaturii la $5^\circ C$ min, fiind descrise în Liying Wang, Long Yuan, Xiaofeng Wu, Jie Wu, Changmin Hou și Shouhua Feng, "Electrochromic response of pulsed laser deposition prepared WO_3-TiO_2 composite film", Journal of Royal Society of Chemistry, RSC Adv., 2014, 4, 47670-47676. 35
37
39
41

În Niculescu, C. și colab., "Nanoparticles and deposition method for photocatalytic textiles and durable wood", ICAMS 2014 - 5th International Conference on Advanced Materials and Systems, 23-25 octombrie 2014, INCDTP - ICPI, România, este prezentat la modul general un studiu de depunere a nanoparticulelor de TiO_2 , respectiv, TiO_2/Ag pe suport textil și lemn prin metoda electrospray și RF sputtering. Nanoparticulele folosite au fost TiO_2 și TiO_2/Ag cu conținut de anatas 98%, respectiv, 93,5% anatas și 0,5% argint, obținute prin procedeul hidro- 43
45
47

RO 131085 B1

1 termal. Nanoparticulele au fost sinterizate în ținte care au fost legate prin intermediul unei paste
epoxidice conținând argint pe plăci de cupru. Depunerea prin sputtering s-a realizat în vid, în
3 prezență de argon. Pentru curățarea și activarea suprafeței lemnului, s-a aplicat tratamentul cu
plasmă. Studiul se axează îndeosebi pe rezultatele testelor la care au fost supuse probele de
5 material textil

în vederea verificării efectului antibacterian și al activității fotocatalitice pentru materialele
7 tratate. De asemenea, cererea de brevet **CN 100999816 (A)** descrie un procedeu de depunere
prin sputtering la temperaturi joase, a unor filme de titan de tip anatas.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea rezistenței la umiditate,
fungi, bacterii și acțiunea razelor solare a suprafețelor din lemn și/sau a obiectelor decorative
11 din lemn.

Procedeul de tratare a suprafeței obiectelor de artă și/sau decorative din lemn, prin
13 depunerea unor filme nanostructurate pe bază de TiO_2 , conform invenției înlătură dezavantajele
procedeelor cunoscute prin aceea că, utilizează ținte sinterizate din TiO_2 sau TiO_2 dopat cu Ag
15 în proporție de 0,5...1,5% pentru depunerea de filme nanostructurate prin pulverizare în radio-
frecvență la o putere de 50...100 W, în atmosferă de Ar/O_2 , la un raport de 75/25, un vid de lucru
17 de 10^{-1} Pa și o viteză a caruselului de maximum 20 rot/min, timp de până la 120 min.

Într-o variantă preferată a procedurii conform invenției se utilizează o țintă de TiO_2 cu
19 un conținut minim de 90% TiO_2 anatas care se prezintă sub formă de discuri cu diametrul de
5 cm și o grosime de 3...3,2 mm și densitate aparentă de 2,55...2,85 g/cm^3 , fiind obținută prin
21 sinterizarea, timp de 2 h la 600°C , a pulberii obținute prin procedeul hidrotermal, discurile fiind
lipite cu un material conductiv termic și electric pe o placă de cupru.

23 Tratarea obiectelor de artă și/sau decorative din lemn printr-un astfel de procedeu pentru
protejarea acestora față de condițiile de mediu decurge prin depunerea într-un echipament de
25 vid într-o singură etapă, de filme nanostructurate prin tehnica RF sputtering care utilizează o
țintă de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu argint. Prin acest procedeu aplicat obiectelor din lemn toate
27 operațiile se desfășoară într-o singură etapă: uscarea lemnului, curățarea și activarea în plasma
a suprafeței lemnului, depunerea prin sputtering de filme subțiri nanostructurate dintr-o țintă de
29 TiO_2 sau TiO_2 dopat cu argint.

Un aspect particular al invenției îl reprezintă modul de obținere a țintei de TiO_2
31 necesară procesului de sputtering. Pulberea de nanoparticule de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu
0,5...1,5% argint care a fost obținută prin procedeul hidrotermal este presată sub formă de
33 discuri cu diametrul de 5 cm și grosime de 3...3,2 mm într-o matriță de oțel durificat și sinterizată
2 h la 600°C pentru a păstra structura cristalină cu un conținut minimum 90% anatas. Țintele
35 de TiO_2 sunt lipite apoi cu o pastă electroconductivă pe o placă de cupru.

Avantajul acestei metode de preparare a țintei constă în asigurarea menținerii regimului
37 termic constant pe parcursul depunerilor și reducerea la jumătate a grosimii acesteia (3,2 mm
față de 6,3 mm), având structura cristalină anatas cu activitate fotocatalitică ridicată. Astfel, o
39 țintă mai subțire se răcește mai rapid deoarece căldura generată la suprafața țintei se transmite
mai rapid la suprafața de răcire. Materialul conductiv cu care este lipită ținta pe placa de cupru
41 contribuie la transferul căldurii de la suprafața țintei la placa suport de cupru care este în contact
cu apa de răcire la o viteză de curgere și presiune bine determinate.

43 Alt avantaj al aplicării procedurii conform invenției este conferit de faptul că o țintă lipită
pe placa de cupru chiar dacă se fisurează poate fi utilizată, spre deosebire de ținta ceramică
45 ce se poate sparge în timpul procesului de sputtering și nu mai poate fi utilizată.

Alt avantaj al metodei constă în protejarea mediului, depunerea filmelor nanostructurate
47 având loc în incinta închisă, fără legătura cu mediul exterior.

RO 131085 B1

Alt avantaj al metodei constă în aspectul exterior al obiectelor din lemn tratate. Acestea sunt acoperite cu un film nanostructurat ce păstrează culoarea naturală a lemnului, nu se zgârie și nu își schimbă culoarea în timp, spre deosebire de obiectele din lemn vernisate, care au culoarea naturală schimbată, se zgârie și își schimbă culoarea în timp datorită efectului luminii.

Procedeul conform invenției este simplu, operațional, controlabil, repetabil și eficient pentru tratarea obiectelor din lemn.

Procedeul conform invenției constă în încărcarea pieselor pe caruselul incintei de vid, vidarea până la minimum 10^{-2} Pa însoțită de uscarea pieselor din lemn prin eliminarea umidității și a compușilor volatili (timpul de uscare depinde de umiditatea inițială a lemnului); curățarea și activarea suprafeței lemnului prin tratarea în plasmă de argon timp de 5 min la 200...300 mA și tensiune 1500...2500 V, la vid de lucru de 10...20 Pa; depunerea prin RF sputtering a stratului de nanoparticule de TiO_2 și/sau TiO_2 dopat cu argint pe suprafața obiectelor din lemn, la puterea de 50...100 W, în atmosferă de Ar/O_2 în raport 75/25%, vid de lucru 10^{-1} Pa, rotație carusel de maximum 20 rot/min. Timpul de lucru este în funcție de grosimea dorită a stratului nanostructurat de TiO_2 .

Obiectele din lemn rezultate în urma aplicării tratamentului prezintă caracteristici îmbunătățite, rezistența mărită la umiditate, funghi, bacterii, termite și acțiunea razelor solare.

Exemplu

În cele ce urmează se dă un exemplu de depunere prin pulverizare în radio-frecvență (RF sputtering) a unui film nanostructurat de TiO_2 pe 4 elemente de lemn de diferite esențe (stejar, fag, cireș și tei). Parametrii de lucru ai procesului: putere sputtering = 50W, vid start = 10^{-3} Pa, vid lucru = 10^{-1} Pa, dozare Ar/O_2 = 75/25 %, descărcare luminescentă = 250mA/5 min/20 Pa, viteza de rotație = 20 rotații/min și timp total de lucru 120 min. Grosimea filmului nanostructurat pe suprafața elementelor din lemn este de 100...200 nm.

Caracteristicile elementelor de lemn după tratare cu TiO_2 prin metoda RF sputtering demonstrează eficacitatea tratamentului ce are ca efect durabilitatea lui în timp.

După depunerea filmului nanostructurat de TiO_2 elementele din lemn și-au îmbunătățit caracteristicile tehnice astfel:

- din puternic hidrofile devin hidrofobe: unghiul de contact măsurat prin metoda "sessile drop" utilizând aparatul VCA Optima și apa distilată ca lichid de testare este mai mare de 90° ;

- pierderea de masă prin biodegradare, testată cu tulpini fungice ca *Trichoderma sp.* și bacterii gram pozitive anaerobe *Actinomyces sp.* precum și combinația acestora, după săptămâni de incubare, s-a redus față de probele martor, tabelul 1.

Pierderea de masă prin biodegradare

Tabelul 1

Specie de lemn	Tratament	Pierderea de masă prin biodegradare		
		<i>Trichoderma sp.</i>	<i>Actinomyces sp.</i> LIT 22	<i>Trichoderma sp.</i> + <i>Actinomyces sp.</i> LIT 22
Stejar	Martor netratat	8,62%	9,20%	9,34%
Fag	Martor netratat	8,43%	9,20%	7,60%
Cireș	Martor netratat	7,52%	10,82%	7,24%
Tei	Martor netratat	9,45%	11,18%	7,81%
Stejar	Tratat cu TiO_2	7,24%	8,04%	7,48%

RO 131085 B1

Tabelul 1 (continuare)

Specie de lemn	Tratament	Pierdere de masă prin biodegradare		
		<i>Trichoderma sp.</i>	<i>Actinomyces sp.</i> LIT 22	<i>Trichoderma sp.</i> + <i>Actinomyces sp.</i> LIT 22
Fag	Tratat cu TiO ₂	5,94%	6,43%	5,55%
Cireș	Tratat cu TiO ₂	5,28%	5,13%	4,71%
Tei	Tratat cu TiO ₂	5,87%	7,07%	6,14%

- durabilitatea în timp a obiectelor de artă și/sau decorative din lemn după tratarea suprafeței prin metoda de depunere a filmelor nanostructurate de TiO₂ s-a îmbunătățit considerabil, tabelul 2;

- rezistența culorii naturale a lemnului se menține după expunerea timp de 16 h la lumina artificială în echipamentul Xenotest-Heraeus cu arc cu xenon cu puterea de 2200 W.

Caracteristici de durabilitate ale lemnului tratat prin depunerea de filme nanostructurate de TiO₂ prin tehnica RF sputtering

Tabelul 2

Caracteristica	Valoare			
	CIREȘ	FAG	STEJAR	TEI
	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Determinarea eficacității antiseptizării lemnului împotriva ciupercilor de mucegăire (STAS 8022-91)	BUNĂ	BUNĂ	FOARTE BUNĂ	FOARTE BUNĂ
Eficacitatea tratamentului de protecție împotriva ciupercilor de albastreală (SR 13154:1993)**	FOARTE BUNĂ	FOARTE BUNĂ	FOARTE BUNĂ	FOARTE BUNĂ
Determinarea eficacității la ciupercile de putrezire-pierdere de masă (SR EN 113:2003)***	2,91% (suficientă)****	4,51% (insuficientă)****	1,81% (suficientă)****	5,15% (insuficientă)****
Determinarea pragului de eficacitate împotriva speciei <i>Reticulitermes</i> (termite europene) (SR 117:2013)	Tentativă de atac	Tentativă de atac	Niciun atac	Niciun atac
Schimbarea culorii după expunere la Xenotest timp de 17 h. Notă citită la Hunterlab*****	35	25	35	45

* Ciuperci: *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Brainier, *Stachybotrys atra* Corda, *Alternaria tenuis* Ness, *Trichoderma viride* Person ex Fr.

**Ciuperci: *Sclerophoma pithyophila* (Corda) V.Hohn-S 231, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Berkhant-P 268, *Cladosporium herbarum* Pers, *Ceratocystis pilifera* (Fr.).

*** Ciuperci:C35 = *Stereum sp.*, *Stereum squamosus* și C6 = BAM Ebw 109 = *Gloeophyllum trabeum* (Persoon ex Fries) Murrill, sin. *Lenzites trabea* (Persoon ex Fries) Fries, sin. *Trametes trabea* (Persoon ex Fries) Bresadola (putregai cubic pe foioase și rășinoase).

**** protecția este suficientă dacă valoarea este mai mică sau egală cu 3%

***** Scara de notare este 1-5, în cazul în care cea mai bună notă este 5 (nici o schimbare de culoare)

RO 131085 B1

Revendicări

1

1. Procedeu de tratare a suprafeței obiectelor de artă și/sau decorative din lemn, prin depunerea unor filme nanostructurate pe bază de TiO_2 , **caracterizat prin aceea că**, utilizează ținte sinterizate din TiO_2 sau TiO_2 dopat cu Ag în proporție de 0,5...1,5% pentru depunerea de filme nanostructurate prin pulverizare în radio-frecvență la o putere de 50...100 W, în atmosferă de Ar/O_2 la un raport de 75/25, un vid de lucru de 10^{-1} Pa și o viteză a caruselului de maxim 20 rot/min, timp de până la 120 min. 3 5 7

2. Procedeu de tratare a suprafeței obiectelor de artă și/sau decorative din lemn conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, ținta de TiO_2 cu un conținut minim de 90% TiO_2 anatas utilizată se prezintă sub formă de discuri cu diametrul de 5 cm și o grosime de 3...3,2 mm și densitate aparentă de 2,55...2,85 g/cm^3 , fiind obținută prin sinterizarea, timp de 2 h la 600°C , a pulberii obținute prin procedeul hidrotermal, discurile fiind lipite cu un material conductiv termic și electric pe o placă de cupru. 9 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 527/2020