



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00928

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

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

(71) Solicitant:
• 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.BIRUIȚEII 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

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

(57) Rezumat:

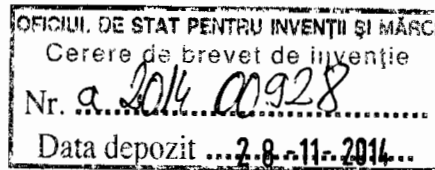
Invenția se referă la un procedeu de tratare a suprafeței obiectelor din lemn, în scopul îmbunătățirii durabilității. Procedeu conform invenției constă în depunerea de filme nanostructurate pe obiectele din lemn, prin metoda RF sputtering, într-un echipament de vid într-o

singură etapă, folosind o țintă de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu 0,5...1, 5% Argint.

Revendicări: 4

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).





Descriere

Inventia se refera la un procedeu prietenos cu mediul de tratare a suprafetei obiectelor din lemn in scopul imbunatatirii durabilitatii.

Procedeeul este utilizat la tratarea suprafetei obiectelor de arta si/sau decorative din lemn cu nanoparticule de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu Argint, in scopul imbunatatirii rezistentei la umiditate, fungi, bacterii si la actiunea razelor solare.

Este cunoscut ca 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 funcție de schimbările de umiditate și temperatură din mediul inconjurator. 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 imuna 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.

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 membrana 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 că 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 multiple 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 hidroxil¹.

Este cunoscut procedeul și produsul de tratare a obiectelor de artă și/sau patrimoniu, după restaurare, prin vernisare cu un produs pe baza 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 antifungice².

Mai este cunoscută metoda de tratare a lemnului prin introducerea în substanțele de conservare ale acestuia a unui fotocatalizator (TiO₂) 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, saruri de cupru, formaldehida etc) și insecticide (ex. esteri ai acidului fosforic, piretroizi, carbamati etc) Metoda de tratare este fie depunerea substanțelor pe suprafața lemnului fie în interiorul acestuia³.

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.

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, cuprinde etapele: încărcarea elementelor de lemn pe carusele speciale în cilindru, presurizarea cilindrului la 12 bar timp de 30 minute, în scopul de a permite lichidului de conservare să intre în lemn și în final aplicarea de vid timp de 15 minute 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. Lichidul de tratare poate fi un lichid de conservare a lemnului (dinatrium octaborat-tetraborat în monoetilen glicol), o vopsea (de ex. alchidică) sau un compus chimic pe baza 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

¹ Anna Kubacka, María Suárez Díez, David Rojo, Rafael Bargiela, Sergio Ciordia, Inés Zapico, 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

² Cerere brevet de invenție a 2011 00576

³ Cerere de brevet EP 2668010 A1

pieselor din lemn creste dupa tratament cu 38% pana la 136%, ca urmare a inglobarii unei cantitati mai mari de produs de conservare ⁴.

Mai este cunoscut un aparat si o metoda de tratare a suprafetei lemnului, fibrelor de lemn și materialelor pe bază de lemn, in plasma electrica la presiune atmosferica. Suprafata lemnului activata in plasma este ulterior acoperita cu un strat polimeric prin laminare, printare, vopsire sprayere sau pulberi electrostatice. Proprietatile lemnului tratat prin acest procedeu sunt: unghi de contact mic (lemn hidrofob), cresterea adezivitatii si a cantitatii de substante de tratare (rasina melaminica)⁵.

Mai este cunoscuta o metoda de auto-curatare a pardoselii din lemn masiv vopsita prin ablatie laser. Suprafata podelei din lemn masiv acoperita cu vopsea este supusa razelor unui laser pulsator obtinandu-se o temperatura ridicata intr-o structura de puncte, conform unui program de micromodelare multiscala; in aceasta zona a suprafetei pardoselii vopseaua este vaporizata formandu-se o structura proeminenta conica sau cilindrica fina si dura de nano / micro compozit.⁶.

Noutatea pe care o aduce inventia consta in depunerea intr-un echipament de vid intr-o singura etapa, de filme nanostructurate pe obiectele din lemn prin metoda RF sputtering care utilizeaza o tinta de TiO₂ sau TiO₂ dopat cu Argint. Intr-o singura etapa se realizeaza: uscarea lemnului, curatarea si activarea in plasma a suprafetei lemnului, depunerea prin sputtering de filme subtiri nanostructurate dintr-o tinta de TiO₂ sau TiO₂ dopat cu Argint.

O alta noutate a inventiei este reprezentata de metoda de preparare a tinte de TiO₂ necesara procesului de sputtering. Pulberea de nanoparticule de TiO₂ sau TiO₂ dopat cu 0.5...1.5% Argint este sintetizata hidrotermal, presata sub forma de discuri cu diametrul de 5 cm si grosime de 3-3.2 mm intr-o matrita de otel durificat si sinterizata 2 ore la 600°C pentru a pastra structura cristalina cu un continut minim 90% anatas. Tintele de nanoparticule sunt lipite cu o pasta electroconductiva pe o placa de cupru.

Avantajul acestei metode de preparare a tintei consta in asigurarea mentinerii regimului termic constant pe parcursul depunerilor si reducerea la jumatate a grosimii acesteia (3,2 mm fata de 6,3 mm) avand structura cristalina anatas cu activitate fotocatalitica ridicata. Astfel, o tinta mai subtire se raceste mai rapid deoarece caldura generata la suprafata tinte se transmite mai rapid la suprafata de racire. Materialul conductiv cu care este lipita tinta pe placa de cupru contribuie la transferul caldurii de la suprafata tinte la placa suport de cupru care este in contact cu apa de racire la o viteza de curgere si presiune bine determinate.

⁴ Brevet EP 2582502 B1

⁵ Cerere de brevet EP095694 A1

⁶ Cerere de brevet CN 102581904 a2012

Alt avantaj conform inventiei este conferit de faptul ca o tinta lipita pe placa de cupru chiar daca se fisureaza poate fi utilizata spre deosebire de tinta ceramica ce se poate sparge in timpul procesului de sputtering si nu mai poate fi utilizata.

Alt avantaj al metodei consta in protejarea mediului, depunerea filmelor nanostructurate avand loc in incinta inchisa, fara legatura cu mediul exterior.

Alt avantaj al metodei consta in aspectul exterior al obiectelor din lemn tratate. Acestea sunt acoperite cu un film nanostructurat ce pastreaza culoarea naturala a lemnului, nu se zgarie si nu isi schimba culoarea in timp, spre deosebire de obiectele din lemn vernisate, care au culoarea naturala schimbata, se zgarie si isi schimba culoarea in timp datorita efectului luminii.

Procedeul conform inventiei este simplu, operational, controlabil, repetabil si eficient pentru tratarea obiectelor din lemn.

Procedeul de tratare a suprafetei obiectelor din lemn in scopul imbunatatirii durabilitatii prin metoda sputtering se refera la un procedeu, prietenos cu mediul, de tratare a suprafetei obiectelor de arta si/sau decorative din lemn, cu nanoparticule de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu Argint, in scopul imbunatatirii rezistentei la umiditate, fungi, bacterii si la actiunea razelor solare. Produsul de tratare conform inventiei este o tinta de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu Argint.

Procedeul conform inventiei consta in incarcarea pieselor pe caruselul incintei de vid, vidarea pana la minim 10^{-2} Pa insotita de uscarea pieselor din lemn prin eliminarea umiditatii si a compusilor volatili, tratarea in plasma de argon timp de 5 minute la 200-300 mA si tensiune 1500-2500 V, la vid de lucru de 10-20 Pa, vidarea pana la 10^{-3} Pa, dozare Ar/ O_2 in raport 75/25% pentru obtinerea vidului de lucru 10^{-1} Pa, depunerea prin RF sputtering a nanoparticule de TiO_2 si/sau TiO_2 dopat cu Argint pe suprafata obiectelor, la puterea de 50-100 W.

Obiectele din lemn rezultate in urma aplicarii tratamentului prezinta caracteristici imbunatatite, rezistenta marita la umiditate, fungi, bacterii si la actiunea razelor solare.

In cele ce urmeaza se da un **exemplu** de depunere prin sputtering a unui film nanostructurat de TiO_2 pe 4 elemente de lemn de diferite esente (stejar, fag, cires si 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 %, glow discharge = 250mA / 5 min / 20 Pa, viteza de rotatie = 20 rotatii/min si timp total de lucru 120 minute. Grosimea filmului nanostructurat pe suprafata elementelor din lemn este de 100-200 nm.

Caracteristicile elementelor de lemn dupa tratare cu TiO_2 prin metoda sputtering demonstreaza eficacitatea tratamentului ce are ca efect durabilitatea lui in timp.

Dupa depunerea filmului nanostructurat de TiO_2 elementele din lemn si-au imbunatatit caracteristicile tehnice astfel:

- din puternic hidrofile devin hidrofobe: unghiul de contact masurat prin metoda "sessile drop" utilizand aparatul VCA Optima si apa distilata ca lichid de testare este mai mare de 90°.

- pierderea de masa prin biodegradare, testata cu tulpini fungice ca *Trichoderma sp.* si bacterii gram positive anaerobe *Actinomyces sp.* precum si combinatia acestora, dupa 16 saptamani de incubare, s-a redus fata de probele martor, tabel 1.

Tabel 1: Pierderea de masa prin biodegradare

Specie de lemn	Tratament	Pierderea de masa prin biodegradare		
		<i>Trichoderma sp.</i>	<i>Actinomyces sp. LIT 22</i>	<i>Trichoderma sp. + Actinomyces sp. LIT 22</i>
Stejar	Martor netratat	8.62%	9.20%	9.34%
Fag	Martor netratat	8.43%	9.20%	7.60%
Cires	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%
Fag	Tratat cu TiO ₂	5.94%	6.43%	5.55%
Cires	Tratat cu TiO ₂	5.28%	5.13%	4.71%
Tei	Tratat cu TiO ₂	5.87%	7.07%	6.14%

- rezistenta culorii naturale a lemnului se mentine dupa expunerea timp de 16 ore la lumină artificială in echipamentul Xenotest-Heraeus cu arc cu xenon cu puterea de 2200W.

Revendicari:

1. Procedul de tratare a suprafetelor obiectelor de arta si/sau decorative cu filme nanostructurate **este caracterizat prin aceea** ca depunerea de filme nanostructurate pe obiectele din lemn prin metoda RF sputtering se realizeaza intr-un echipament de vid intr-o singura etapa, folosind o tinta de TiO_2 sau TiO_2 dopat cu 0,5-1,5% Argint.
2. Tinta conform revendicarii 1, **este caracterizata prin aceea** ca este obtinuta prin presare din pulberi nanostructurate sintetizate hidrotermal si sinterizate 2 ore la $600^{\circ}C$ pentru mentinerea unei structure crislaline cu minim 90% anatas si are o grosime de 3-3,2 mm astfel incat transferul caldurii prin ea este mai rapid; tinta este lipita cu un material conductiv termic si electric pe o placa din cupru, imbunatatind procesul de racire al tinte si permitand utilizarea tinte chiar in cazul fisurarii acesteia.
3. Procedul conform revendicarii 1, **este caracterizat prin aceea** ca imbunatateste rezistenta lemnului la umiditatea atmosferica, la atacul fungilor si bacteriilor precum si pastrarea culorii naturale in timp.
4. Procedul conform revendicarii 1, **este caracterizat prin aceea** ca are avantajul protejarii mediului fata de metodele de tratare prin vernisare, imersie, printare sau sprayere care utilizeaza compusi organici volatili ce produc probleme de sanatate, siguranta si mediu. Datorita mirosului caracteristic al lemnului tratat prin metodele mentionate, lucrătorii pot suferi dureri de cap si alte simptome în timpul manipulării lemnului proaspăt tratat. Procedul conform revendicarii 1, elimina aspectele negative asupra sanatatii si mediului inconjurator.