



(11) **RO 131484 B1**

(51) **Int.Cl.**
B01J 19/08 (2006.01),
B29C 59/14 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00339**

(22) Data de depozit: **14/05/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2016 BOPI nr. **11/2016**

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

(72) Inventatori:
• **TOTOLIN MARIAN, STR. BUCIUM NR. 17,**
BL. B1, SC. C, ET. 4, AP. 13, IAȘI, IS, RO;
• **CAZACU GEORGETA, ȘOS.ȚUȚORA**
NR.9 B, BL.G 2, ET.3, AP.24, IAȘI, IS, RO;
• **NEAMȚU IORDANA,**
STR.THEODOR PALLADY NR.8, SC.B,
ET.3, AP.9, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5456972 (A); US 622830 (B1)

(54) **SISTEM DE TRATAMENT CU PLASMĂ RECE LA PRESIUNE
ATMOSFERICĂ PENTRU SUPORTURI DE POLIMERI
NATURALI ȘI SINTETICI**



RO 131484 B1

1 Invenția se referă la un sistem cu plasmă rece la presiune atmosferică pentru tratarea
suporturilor de polimeri naturali și sintetici, prin operații de decontaminare biologică -
3 sterilizare, curățire de contaminanți organici slab legați sau funcționalizarea suprafeței (de
exemplu: depunerea unui film polimeric protector).

5 Suportul din polimeri naturali, cum este cel pe bază de celuloză degradată natural,
ce intră în structura documentelor din colecțiile muzeale, depozite de patrimoniu și arhive
7 (manuscrite, corespondență, periodice și alte documente de stocare și transmitere a
informației) se poate trata în plasma rece pentru curățire, decontaminare biologică sau
9 protejare prin acoperire cu filme polimerice subțiri.

11 Tratarea în plasmă rece la presiunea atmosferică de curățire/decontaminare/
conservare prin depunere de filme polimerice în cazul suporturilor papetare fragile s-a
dovedit o alternativă promițătoare la multe metode convenționale. Comparativ cu procesele
13 convenționale ce includ tehnici pe bază de temperatură, umiditate, substanțe toxice sau
radiații ionizante care pot afecta integritatea materialului tratat și care sunt restrictive în
15 domenii cum este acela al conservării și restaurării obiectelor de patrimoniu, procesarea
materialelor cu plasmă rece la presiunea atmosferică în vederea modificării proprietăților de
17 suprafață este neinvazivă, ecologică, economică, păstrând beneficiul menținerii neschimbate
a proprietăților în volum. Plasma nu numai produce inactivarea microorganismelor, dar
19 inițiază și îndepărtarea materialului biologic rezidual.

21 Plasma ca formă de gaz ionizat este folosită în numeroase domenii tehnice, pornind
de la fabricarea circuitelor integrate pentru microelectronică, aerospațial, auto, ambalarea
de produse, medicină, până la diverse tratamente pe suprafață, sau distrucția deșeurilor.
23 În particular, plasma se folosește la tratarea suporturilor organice și anorganice pentru a
promova anumite caracteristici, în special pentru: curățire, pretratare, funcționalizare chimică,
25 activare a suprafețelor și chiar a unor componente tridimensionale, acoperire cu filme barieră
care să promoveze rezistență, hidrofilie sau hidrofobie, biocompatibilitate, adezivitate sau
27 caracteristici antireflectante.

29 Deși numeroase experimente s-au realizat pe sisteme de producere a plasmei cu vid,
prețul ridicat și limitările în realizarea lor tehnică au condus la realizarea unor sisteme mai
economice care funcționează la presiunea atmosferică și care nu necesită investiții speciale
31 pentru a crea și a menține vidul. În ultimii ani s-a înregistrat un efort deosebit pentru a
dezvolta sisteme capabile să opereze în plasmă rece la presiunea atmosferică, pentru
33 tratarea polimerilor naturali sau sintetici sub formă de filme, folii, hârtie, produse țesute sau
nețesute, etc. Folosind o sursă de putere corespunzătoare, inserția unui strat dielectric între
35 electrozi și folosirea unui gaz inert (azot, heliu) sau a unui amestec gazos corespunzător ca
mediu pentru plasmă, descărcarea la presiunea atmosferică poate fi generată la temperatură
37 relativ scăzută în regim menajant pentru a nu distruge în masă suportul tratat.

39 Pentru a genera plasma la presiune atmosferică, în literatura de specialitate sunt
descrise surse de plasmă în configurație de descărcare corona, descărcare cu barieră
dielectrică, jet de plasmă la presiune atmosferică sau plasmă aciformă. Cele mai
41 reprezentative moduri sunt considerate sistemele cu descărcare cu barieră dielectrică - DBD
- și jeturile de plasmă la presiune atmosferică cu electrozi bară în contact cu plasma, la
43 putere redusă < 25 W - DBE - ce induc reacții de suprafață prin oxidare și formare de
radicali, conducând la modificarea unor proprietăți superficiale (umectabilitate, topografie),
45 sterilizare, îmbunătățirea adeziunii, vopsire și imprimare, rezistență la forfecare.

47 Descărcările de tip barieră dielectrică (DBD) se obțin prin separarea a doi electrozi
conectați la sursa de înaltă tensiune prin intermediul unuia sau a două straturi de material
dielectric (sticlă, ceramică, teflon, material plastic), ce permite evitarea trecerii descărcării

RO 131484 B1

la regim de arc electric. Prezența ecranului dielectric în vecinătatea electrozilor schimbă distribuția sarcinilor spațiale în zonă, favorizând descărcările de tip DBD. O astfel de descărcare are particularitatea că asigură, într-un volum de dimensiuni relativ mici, un transfer de energie mare între electrozii alimentați de la sursa de înaltă tensiune și gazul din incintă, printr-un număr mare de canale de plasmă, de ordinul miilor, foarte fine, ce se manifestă simultan și realizează umplerea, totală sau parțială, a spațiului dintre electrozi.

Descărcările de tip barieră dielectrică, numite și descărcări silențioase (fără scânteii), sunt posibile în diferite aranjamente: geometrie cilindrică (înălțime descărcare de aproximativ 1 mm), cu suprafață plană în care ambii electrozi (site metalice) sunt în contact direct cu plăcile dielectrice și descărcarea coplanară în care ambii electrozi sunt încastrați în materialul dielectric. Un tip special de DBD sunt reactoarele pat împachetat în care dielectricul sau capsulele feroelectrice (Al_2O_3 , TiO_2 , sau BaTiO_3) sunt împachetate între cei doi electrozi. Capsulele pot fi folosite drept catalizator, permițând interacțiunea directă între plasmă și catalizator, și conducând la o distribuție uniformă a debitului de gaz de lucru și a plasmei în reactor. Sistemul DBD este intensiv aplicat pentru procese de tratare a suprafeței materialelor, în scopul îmbunătățirii udării și adeziunii. În ultimii ani, DBD este investigat pentru aplicații biomedicale, de exemplu: dermatologie.

Construcția sursei cu jet de plasmă de presiune atmosferică (DBE) ce funcționează la puteri reduse (< 25 W) se bazează pe o configurație cu electrozi plan paraleli, din care electrodul legat la masă are un orificiu cu rolul de duză, prin care plasma generată iese și expandează în spațiul dintre cei doi electrozi. Un tub extern izolator (cuarț sau ceramică) acoperă lateral regiunea descărcării limitate la un capăt de duză. Gazul de lucru alimentează descărcarea prin celălalt capăt al tubului și este ejectat prin duză sub formă de fascicul de plasmă.

Este cunoscută, din cererea de brevet **US 5456972 (A)**, o metodă pentru tratare în plasmă la presiunea atmosferică și un aparat care are la bază o pereche de electrozi sub formă de plăci metalice izolate electric, plasate convenabil la distanța de 5 cm. Electrozii se răcesc cu apă și sunt acoperiți cu un izolator dielectric. Un amplificator de putere de înaltă frecvență de 180 W, 1...5 kV și 1...100 kHz este conectat la electrozi. În spațiul dintre electrozi, în care se realizează descărcarea, se introduce heliu sau argon și se menține presiunea de o atmosferă în timpul tratării materialului pentru realizarea caracteristicilor de udare prestabilite.

De asemenea, este cunoscut, din brevetul **US 6228330 (B1)**, un aparat pentru decontaminarea și sterilizarea în plasmă la presiune atmosferică a unor materiale și echipamente sensibile, ca cele: electronice, optice, de patrimoniu cultural, din industria alimentară sau din medicină. Aparatul este constituit dintr-o cameră etanșă în care sunt dispuși doi electrozi de formă cilindrică: unul din electrozi este alimentat de la sursa de curent de înaltă frecvență, iar celălalt este dispus coaxial în interiorul primului electrod legat la pământ și cu găuri pe suprafață. O zonă inelară se formează între cei doi electrozi, obiectul de decontaminat sau sterilizat fiind plasat în interiorul celui de-al doilea electrod. Camera de tratare este prevăzută cu mijloace de alimentare cu un amestec de heliu-oxigen și de dirijare către obiectele supuse sterilizării în plasmă, direct în zona inelară, de unde intră în al doilea electrod prin găurile de pe suprafață. Astfel, apare o descărcare uniformă în gaz ca rezultat al tensiunii de înaltă frecvență aplicată primului electrod.

În brevetul **US 6441553 (B1)**, se prezintă un sistem de tratare în plasmă cu descărcare la presiunea atmosferică, în care un strat metalic poros este încorporat în unul dintre electrozi, celălalt electrod fiind acoperit cu un strat dielectric. Gazul este injectat în primul electrod la presiunea atmosferică și difuzează prin stratul poros, formând astfel o

RO 131484 B1

1 descărcare uniformă în plasmă. Filmul de material ce trebuie tratat este expus acțiunii
plasmei create între electrozi. Datorită dimensiunii micrometrice a porilor materialului metalic,
3 fiecare por produce un efect de catod tubular care facilitează ionizarea gazului. Ca rezultat,
se produce plasma în regim staționar la o frecvență de 60 Hz. Concomitent cu tratarea în
5 plasmă a suportului țintă, se face depunerea din fază gazoasă a unei substanțe amestecate
cu gazul purtător și difuzate odată cu acesta prin electrodul poros. Un element de încălzire
7 este folosit pentru menținerea temperaturii electrodului mai sus de temperatura de
condensare a substanței și pentru a preveni condensarea acesteia în timpul difuziei. Astfel,
9 tratarea în plasmă și depunerea unui film din vapori se poate realiza concomitent la
presiunea atmosferică.

11 De asemenea, în cererea de brevet **US 5456942 (A)** se descrie un sistem de tratare
în plasmă cu descărcare ce operează la presiunea atmosferică, ce constă dintr-o pereche
13 de electrozi plani conectați la sursa de energie de 1...5 kV și 1...100 kHz. Gazul utilizat ca
mediu pentru plasmă este injectat în spațiul dintre electrozi, iar suportul ce urmează să fie
15 tratat se plasează între electrozi în descărcare pentru o perioadă de timp determinată.

17 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în diversificarea gamei de
configurații a sistemelor experimentale aplicate în tehnicile de tratare în plasma rece la
presiune atmosferică, în scopul modificării caracteristicilor de suprafață a unor suporturi, cum
19 este cel papetar.

21 Sistemul, conform invenției, diversifică gama de sisteme experimentale cu plasmă
rece la presiune atmosferică prin aceea că tratamentul se face într-un reactor de plasmă **A**
ce prezintă un capac inferior **1** pe care se susține întreaga instalație constituită dintr-un cadru
23 **3** pe care se prevăd intrarea **3.1** a conductei **5** de alimentare cu gaz inert sau monomer și
orificiul **3.2** de fixare a corpului robinetului **6** de reglare a debitului de gaz sau monomer care
este divizat prin piesa **7** în T, în camera de lucru a reactorului, o placă superioară **9** pe care
este trasată zona de etalare **10** a materialului de tratat și cu două ajutaje **11** de introducere
25 a gazului inert sau a monomerului, o placă **12** pe care se bobinează cablul bifilar **13**, tip
bandă cu conductori din cupru ale căror capete de început și de sfârșit formează, prin unire,
27 conductorii de nul **14** și de fază **15**, ce constituie o înfășurare tip pieptene care va susține
descărcarea de înaltă frecvență prin conectarea la generatorul de înaltă tensiune **B**,
31 direcționată perpendicular pe 3 mm înălțime de către o placă metalică **16** pe partea inferioară
a ansamblului, care, împreună cu placa **12**, sunt solidare cu capacul **18** rabatabil legat de
33 cadrul **3** prin balamalele **4**, și care realizează o semietanșare a camerei de tratament în
plasmă rece la presiunea atmosferică.

35 Sistemul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

37 - investiția de capital este redusă deoarece sistemul nu necesită instalații complicate
și costisitoare pentru asigurarea vidului în vederea procesării suportului papetar;

39 - permite tratarea în prezența de gaz de lucru inert, monomer în fază gazoasă sau
amestecuri de gaze, la temperatura ambiantă, fără substanțe toxice;

41 - prin construcția tip pieptene a electrozilor se elimină descărcarea tip corona care
ar putea deteriora suportul papetar;

43 - tratamentul afectează superficial suportul, fără alterarea proprietăților de volum;

45 - tratamentul distruge legăturile slabe dintre suportul papetar și diferiți agenți de
contaminare, și îndepărtează impuritățile reziduale organice superficiale;

47 - tratamentul activează suportul, mărindu-i capacitatea de reacție chimică, de
exemplu ancorarea de molecule organice prin grefare;

49 - tratamentul modifică hidrofilia/hidrofobia suportului papetar;

- tratamentul conduce la acoperirea cu filme subțiri, în funcție de parametrii
descărcării și de introducerea unor precursori adecvați în gazul de lucru.

RO 131484 B1

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...5, 1
care reprezintă:

- fig. 1, sistem de tratament în plasmă rece la presiune atmosferică cu atmosferă 3
controlată: **A** - reactor de plasmă la presiune atmosferică cu atmosferă controlată; **B** -
generator de înaltă tensiune; 5

- fig. 2, reprezentare schematizată a sistemului de tratament în plasmă rece la 7
presiune atmosferică cu atmosferă controlată: **A** - reactor de plasmă la presiune atmosferică
cu atmosferă controlată; **B** - generator de înaltă tensiune; **a** - electrod conductor conectat la
fază; **b** - electrod conductor conectat la nul; **c** - circuite de legătură; **d** - electrozi conectați la
sursa de înalta tensiune; 9

- fig. 3, schița de ansamblu a reactorului de plasmă la presiune atmosferică cu 11
atmosferă controlată;

- fig. 4, schema explodată a reactorului de plasmă la presiune atmosferică cu 13
atmosferă controlată;

15

Poziția	Denumire	Nr. bucăți	
1	Capac inferior din PVC	1	17
2	Suport din cauciuc	4	
3	Cadru din lemn	1	19
3.1.	Intrare conductă alimentare gaze	1	
3.2.	Orificiu fixare corp robinet	1	21
4	Balama	2	
5	Conducta alimentare gaze	1	23
6	Robinet	1	
7	Piesă în T din alamă	1	25
8	Conducta legătură din polipropilenă	2	
9	Placa superioară din aluminiu	1	27
10	Zona de etalare material de tratat	1	
11	Ajutaj	2	29
12	Placă din PVC	1	
13	Cablu bifilar	1	31
14	Conductor nul	1	
15	Conductor fază	1	33
16	Placă de aluminiu	1	
17	Piesa de legătură și reglaj	4	35
18	Capac rabatabil din plexiglas	1	
19	Orificiu conexiune electrică pentru fază	1	37
20	Orificiu conexiune electrică pentru nul	1	
21	Mâner	2	39

RO 131484 B1

- 1 - fig. 5, electrozii cu înfășurarea tip pieptene: **a** - fotografie, și **b** - reprezentare
schematizată.
- 3 Sistemul de tratament în plasmă rece la presiune atmosferică cu atmosferă controlată
conform invenției este alcătuit dintr-un reactor de plasmă **A** la presiune atmosferică cu
5 atmosferă controlată, conectat la un generator de înaltă tensiune **B**, în sine cunoscut, la care
se conectează, prin circuite de legătură, electrozii (de fază și de nul) care realizează
7 descărcarea de înaltă frecvență ce generează atmosfera de plasmă pentru tratarea
suportului de polimer natural sau sintetic. Reactorul de plasmă **A** la presiune atmosferică cu
9 atmosferă controlată prezintă un capac inferior **1** din PVC pe care sunt dispuse patru
suporturi **2** de cauciuc care susțin instalația. Deasupra, se dispune cadrul **3** din lemn al
11 reactorului, în care sunt prevăzute intrarea **3.1** a conductei **5** de alimentare cu gaz inert sau
cu vapori de monomer și orificiul **3.2** de fixare a corpului robinetului **6** de reglare a debitului
13 de gaz. Pe peretele din spate al cadrului sunt prevăzute două balamale **4** de fixare a
capacului superior rabatabil **18**. Solidar cu robinetul **6** este o piesă **7** din alamă în formă de
15 T pentru divizarea debitului de gaz sau monomer în conductele de legătură **8**, din
polipropilenă cu diametrul de 4 mm, care conduc gazul în camera de lucru a reactorului.
- 17 Pe cadrul **3** se fixează placa superioară **9** din aluminiu pe care este trasată zona de
etalare **10** a materialului de tratat în plasmă, de dimensiunea unui format A4 (210 x 297 mm).
19 În peretele plăcii superioare **9** sunt decupate două ajutaje **11** de introducere a gazului inert
în camera de lucru a reactorului de plasmă.
- 21 Deasupra plăcii superioare **9**, prin rabatare, se așază o placă **12** din PVC de format
220 x 330 mm pe care se bobinează cablul bifilar **13** de 2 x 2,5 mm, tip bandă cu conductori
23 din cupru izolați cu polietilenă. Firele de legătură nul **14** și fază **15** rezultă prin unirea
capetelor de început și de sfârșit pentru cele două fire ale cablului bifilar **13** și constituie o
25 înfășurare tip pieptene care va susține descărcarea de înaltă frecvență prin conectarea la
generatorul de înaltă tensiune **B**. Pe partea superioară a conductorilor bobinați **14**, **15** este
27 dispusă o placă **16** metalică de aluminiu cu grosime de 1 mm, pentru direcționarea plasmei
aciculare, perpendicular pe partea inferioară a ansamblului (placa **12** și placa **16**), pe o
29 înălțime 3 mm. Atât placa **12**, cât și placa **16** sunt prevăzute cu 4 piese de legătură și reglaj
17, din oțel inoxidabil, cu diametrul de 4 mm, care le solidarizează la capacul rabatabil **18**,
31 din plexiglas cu grosimea de 4 mm, legat de cadrul **3** al reactorului prin intermediul
balamalelor **4**. Capacul rabatabil **18** realizează o semietanșare a camerei de tratament în
33 plasmă rece la presiunea atmosferică. În peretele capacului **18** sunt decupate un orificiu **19**
pentru conexiune electrică pentru fază și un orificiu **20** pentru conexiune electrică pentru nul.
35 Deasupra, capacul **18** este prevăzut cu două mânere **21**.
- Pentru realizarea tratamentului în condițiile plasmei reci la presiunea atmosferică pe
37 sistemul realizat conform invenției, se urmăresc următoarele faze de lucru:
- 39 - se etalează suportul din polimer natural (papetar) sau polimer sintetic (film, folie) ce
necesită tratament pe placa superioară **9**, în zona de etalare **10**;
 - 41 - se închide prin rabatare capacul **18** care este solidar cu placa **12** pe care se
bobinează conductorii nul **14** și fază **15**;
 - 43 - se creează atmosfera de gaz inert (de exemplu: azot) sau de monomer prin
alimentare de la robinetul **6**, prin piesa **7** în T și conductele **8**;
 - 45 - se conectează electrozii **14** și **15** la contactele generatorului **B** și se pornește acesta
prin alimentarea la rețea;
 - 47 - se generează plasma la parametrii prestabiliți, funcție de natura tratamentului (de
exemplu: 500 Hz, 16 kV în cazul decontaminării).

RO 131484 B1

Revendicări

1. Sistem experimental cu plasmă rece la presiune atmosferică pentru tratarea suporturilor de polimeri naturali și sintetici, **caracterizat prin aceea că** operațiunile de decontaminare și/sau curățire, acoperire proiectivă cu un polimer a unui suport, se realizează într-un reactor de plasmă (**A**) ce prezintă un capac inferior (**1**) pe care se susține, prin intermediul unor suporturi (**2**) de cauciuc, întregul sistem constituit dintr-un cadru (**3**) pe care se prevăd intrarea (**3.1**) conductei (**5**) de alimentare cu gaz inert de lucru și orificiul (**3.2**) de fixare a corpului robinetului (**6**) de reglare a debitului de gaz sau vapori de monomer, care este divizat prin piesa (**7**) în T și transmis prin conductele (**8**) în camera de lucru a reactorului, o placă superioară (**9**) pe care este trasată zona de etalare (**10**) a materialului de tratat și cu două ajutaje (**11**) de introducere a gazului inert sau a monomerului, o placă (**12**) pe care se bobinează cablul bifilar (**13**), tip bandă cu conductori din cupru, ale cărui capete de început și de sfârșit formează, prin unire, conductorii de nul (**14**) și de fază (**15**), ce constituie o înfășurare tip pieptene care va susține descărcarea de înaltă frecvență prin conectarea la generatorul de înaltă tensiune (**B**), direcționată perpendicular pe o înălțime de 3 mm de către o placă metalică (**16**) pe partea inferioară a ansamblului, care, împreună cu placa (**12**), sunt solidare cu capacul (**18**) rabatabil, legat de cadrul (**3**) prin balamalele (**4**), și care realizează o semietanșare a camerei de tratament în plasma rece la presiunea atmosferică. 19
2. Sistem experimental cu plasmă rece la presiune atmosferică pentru tratarea suporturilor de polimeri naturali și sintetici ca în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, între materialul de tratat plasat în zona de etalare (**10**) situată pe placa superioară (**9**) și electrozii tip pieptene (**14**, **15**) formați prin unirea capetelor de început și de sfârșit ai cablului bifilar (**13**), înfășurați pe placa (**12**) și conectați prin orificiile (**19**) și (**20**) practicate în peretele capacului rabatabil (**18**) la generatorul de înaltă tensiune (**B**), se produce o descărcare în plasmă rece la presiunea atmosferică care va amorsa conform parametrilor de lucru prestabiliți, ciclul de operații de decontaminare biologică - sterilizare, curățire de contaminanți organici slab legați sau funcționalizarea suprafeței prin depunere de filme polimerice. 29

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01);

B29C 59/14 (2006.01)



Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01);

B29C 59/14 (2006.01)

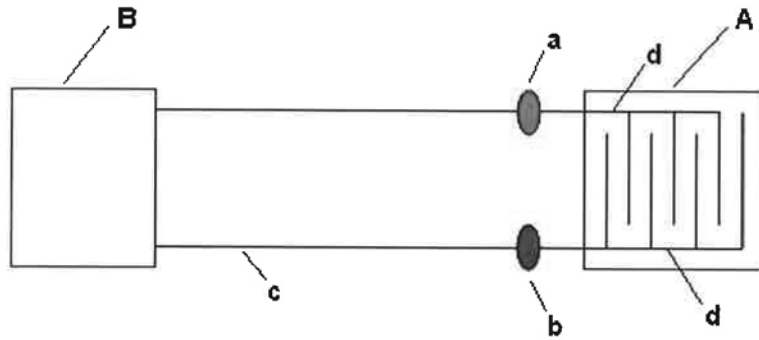


Fig. 2

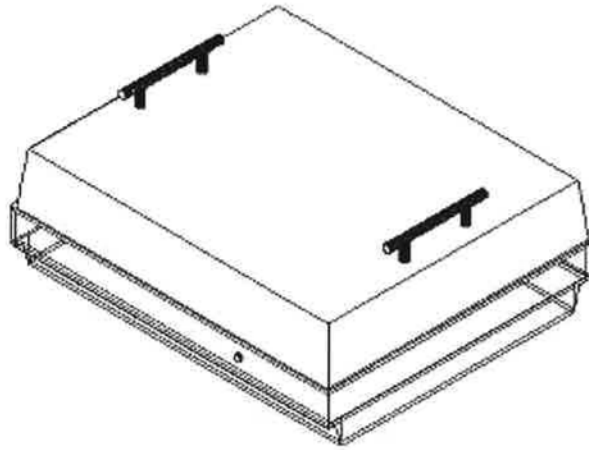


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01);

B29C 59/14 (2006.01)

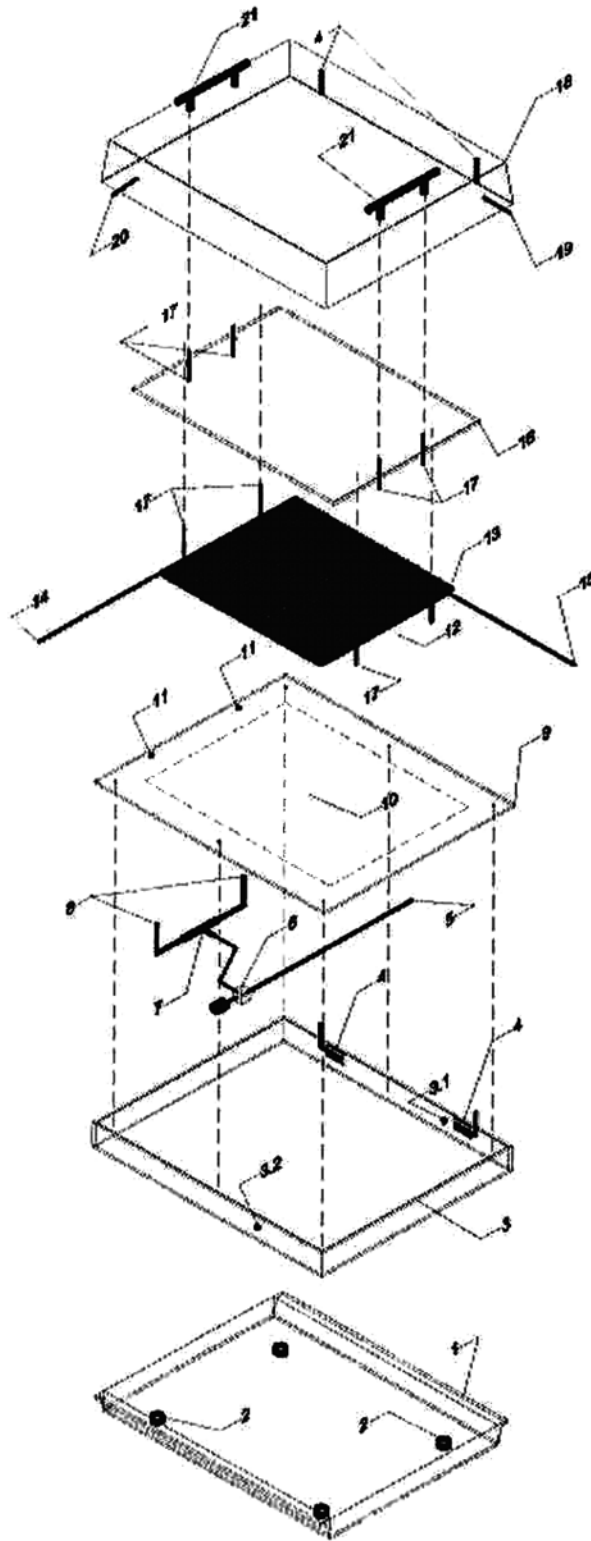
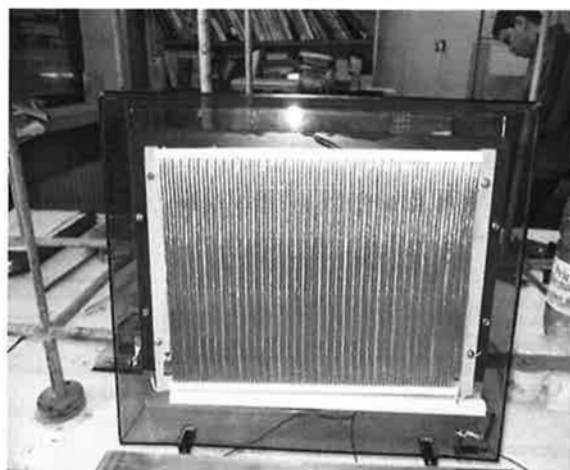
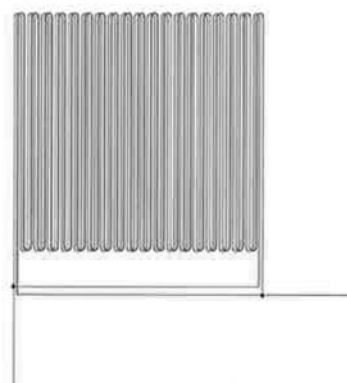


Fig. 4

(51) Int.Cl.
B01J 19/08 (2006.01);
B29C 59/14 (2006.01)



a



b

Fig. 5