



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00319**

(22) Data de depozit: **08/05/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2019 BOPI nr. **11/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, AP. 36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCU LORENA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5,
SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GHIOCA PAUL NICULAE,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.B,
AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
ET.1, SC.3, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚII POLIMERICE PENTRU PROTECȚIA
ȘI CONSERVAREA SUPRAFEȚELOR LEMNOASE,
ȘI PROCEDEU DE APLICARE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție polimerică pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase. Compoziția, conform invenției, este constituită în% masice din 8...10,4% poli(stiren-etilen- butilen-stiren) având un

conținut de 25...35% polistiren, grefat cu 1,4...2% anhidridă maleică legată chimic, eventual, 7,5...15% ZnO și 89,6...92% toluen.

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).



11

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2018	319
Data depozit 08-05-2018	

COMPOZIȚII POLIMERICE PENTRU PROTECȚIA ȘI CONSERVAREA SUPRAFETELOR LEMNOASE ȘI PROCEDEU DE APLICARE AL ACESTORA

Prezenta invenție se referă la realizarea și utilizarea compozițiilor polimerice după cum, urmează: un bloc copolimer de tip poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) grefat cu anhidridă maleică (MA), notat în cele ce urmează SEBS-MA, utilizat la protecția și conservarea suprafețelor lemnoase și un bloc copolimer de tip poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) grefat cu anhidridă maleică (MA), notat în cele ce urmează SEBS-MA utilizat în amestec cu ZnO pentru conservarea suprafețelor lemnoase prin pulverizare și/sau șpreiere pe suprafețe pretratate cu suspensie de ZnO în alcool izopropilic. Efectul de conservare se datorează legăturilor formate între grupările de oxigen dublu legat din MA și grupările OH din structura lemnului, prin legături monoesterice sau dublu esterice.

Substanțele utilizate pentru protecția lemnului trebuie să fie eficiente împotriva insectelor și ciupercilor și nu trebuie să aibă efecte toxice asupra oamenilor, mediului. De asemenea, nu trebuie să modifice culoarea lemnului sau să aibă efecte negative asupra proprietăților sale. Procesele de degradare a lemnului apar datorită higroscopicității și anizotropiei sale, ceea ce înseamnă că schimbările dimensionale variază în cele trei direcții: longitudinal, radial, tangențial (de 80 ori mai intens pe direcția tangențială față de cea longitudinală și de numai 40 de ori mai mare pe direcția radială față de cea longitudinală).

Fluctuațiile de temperatură și umiditate conduc la tensiuni, deformări, fisuri și fracturi ale lemnului. Lemnul mai poate suporta și pierderi de masă (goluri), vizibile când lemnul suferă un atac xilofag puternic sau când acesta prezintă deficiențe sau defecte (noduri), toate acestea conducând la o fragilizare a sa.

Produsele utilizate de obicei în conservarea și/sau restaurarea suprafețelor sunt produse în general toxice și dăunătoare pentru mediu datorită faptului că ele includ compuși polimerici, rășini organice, cu o slabă rezistență la radiațiile UV, care curg sau care au o slabă aderență la suprafețele lemnoase în special la cele umede. Mai mult decât atât, produsele sunt aplicate cu ajutorul dispozitivelor de oțel, care provoacă inconveniente pentru lucrători precum: tăieturi pe piele, leziuni pulmonare și tulburări ale tractului respirator. În plus, aplicarea produselor obișnuite este lentă, necesită mai multă forță din partea lucrătorului, iar timpul de viață utilă este relativ scurt, de aproximativ o săptămână.

De aceea, se impune necesitatea de a căuta noi formulări adecvate pentru conservarea și/sau restaurarea suprafețelor lemnoase pentru a depăși inconvenientele menționate mai sus. Pentru a asigura o performanță structurală pe termen lung lemnul trebuie protejat de efectele mediului.

Se cunosc mai multe tipuri de consolidanți pentru lemn, precum și metode specifice de aplicare a acestora, incluzând impregnarea la presiune înaltă, metode de conservare la presiune scăzută și vid, tratamente prin imersare și metode de aplicare prin pensulare sau pulverizare.

Având în vedere optimizarea strategiilor de conservare și restaurare pe termen lung a lemnului, este important de stabilit consecințele parametrilor fizici (temperatură și umiditate relativă), biologici și fotochimici asupra diverselor substraturi lemnoase. În acest context, lemnul trebuie protejat împotriva factorilor de mediu degradanți și trebuie îmbunătățită aderența și stabilitatea acoperirilor protectoare și decorative, precum vopseaua, șelacul, epoxidul sau uretanul, ce sunt aplicate pe suprafețele lemnoase.

În continuare vom prezenta pe scurt intervențiile cele mai frecvent utilizate pentru umplerea golurilor din suporturile de lemn. Consolidarea structurală a zonelor fragilizate se face cu ajutorul unor consolidanți sintetici, iar pentru umplerea golurilor se folosește lemn uscat, de același fel sau lemn înrudit. Umpluturile pe bază de clei de animale realizate din lipici de oase sau adezivi cu concentrația 10-20% în apă distilată, amestecate cu rumeguș sunt aplicate la cald în găuri, dibluri și noduri produse de insecte xilofage sau de procesele de degradare în timp. Lacunele superficiale sunt umplute cu rumeguș fin, iar crăpăturile mai profunde ale suprafețelor lemnoase pot fi acoperite cu fire de cânepă înmuiate în clei și introduse în fisuri, acoperite ulterior cu un amestec din ceară, colofoniu, praf de cretă și/sau pigment.

Comparativ cu stadiul tehnicii, poli(stiren-etilen-butilen-stiren) are avantajul de a putea fi utilizat ca material de bază pentru filme polimerice, pe de o parte, precum și avantajul unei stabilități ridicate, bune proprietăți mecanice și rezistență la atac biologic.

Un dezavantaj major al lemnului este fotodegradarea suprafeței sale, datorită efectului fotooxidativ al radiațiilor luminoase, inclusiv a celor UV. În acest context, ZnO a fost raportat ca substanța ce oferă stabilitate sporită lemnului împotriva degradării datorate radiațiilor UV. ZnO are proprietatea de a bloca razele UV, atât UVA cât și UVB, acționând ca filtre fizice ce reflectă sau dispersează radiațiile UV.

Invenția se referă la realizarea și utilizarea compozițiilor polimerice, după cum urmează: un bloc copolimer de tip poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) grefat cu anhidridă maleică

(MA), notat SEBS-MA, și realizarea unui strat de peliculă polimerică cu grosimea stratului de 5 micrometri realizat prin pulverizare și/sau șpreiere pe suprafața lemnoasă; un bloc copolimer de tip poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) grefat cu anhidridă maleică (MA) în amestec cu ZnO pentru conservarea suprafețelor lemnoase prin pulverizare pe suprafețe lemnoase pretratate cu suspensie de ZnO în alcool izopropilic, și realizarea unui strat de peliculă polimerică, cu grosimea stratului de 10 micrometri realizat prin pulverizare/șpreiere.

Se cunosc mai multe compoziții și metode de aplicarea acestora pentru conservarea sau restaurarea suprafețelor lemnoase.

Brevetul de invenție A 2016 00981 prezintă un procedeu de consolidare a obiectelor lemnoase de patrimoniu cu porțiuni puternic fragilizate, ce pot fi readuse la forma și aspectul inițial prin utilizarea unui amestec de lemn cu aracet, după ce în prealabil s-a digitalizat forma inițială prin tomografiere. Dezavantajul acestei metode constă în prezența aracetului, ce poate contribui la rezerva organică suficientă pentru dezvoltarea de microorganisme.

În brevetul de invenție **US 20170101542**, se utilizează un adeziv de acetat de polivinil ce este aplicat ca un primer (adică o acoperire de bază) sau o acoperire exterioară (adică un strat superior) pe o suprafață din lemn. Fiind un polimer pe bază de acetat de vinil, prin aplicare pe o suprafață lemnoasă pictată poate conduce la dizolvarea sau la decolorarea straturilor picturale existente. De asemenea, prezintă unele deficiențe grave, cum ar fi aderența slabă pe suprafețe umede și proprietăți slabe ale barierei împotriva pătrunderii apei.

În brevetul **US 4340524** se propune utilizarea unei rășini hidrofobe într-un solvent organic ne-gelifiant, cum ar fi o rășină de copolimer clorură de vinil / acetat de vinil în butil benzil ftalat, și rășină de latex acrilic pentru a-și îmbunătăți rezistența la apă. Această compoziție prezintă o aderență slabă pe suprafețe umede și proprietăți slabe ale barierei împotriva pătrunderii apei.

În brevetul **US 4722953** se prezintă realizarea unor acoperiri pe bază de emulsii asfaltice flexibile, rezistente la apă pentru acoperișuri, pereți, fundații, ambalaje din hârtie, carton și produse din lemn. Dezavantajul acestora constă în utilizarea fracțiilor asfaltice, ce prezintă toxicitate pentru mediu.

În Brevetul **US 4683260** se descrie o acoperire transparentă pentru placaje și panouri din lemn de esență tare. Acoperirea include o emulsie din latex acrilic având o temperatură de tranziție vitroasă de aproximativ 20 °C și o emulsie de polimer care nu formează peliculă având o temperatură de tranziție vitroasă de aproximativ 100 °C. Compoziția include de asemenea un

agent de reticulare glicolurii, la care se adaugă ceară de Carnauba pentru a face ca stratul său să fie tamponabil și să confere strălucire și netezime. Acestea au dezavantajul ca straturile tind să se spargă atunci când lemnul se umflă din cauza absorbției de umiditate. Crăparea permite încorporarea a mai multă umiditate în lemn, generând, în cele din urmă, o grosime mai mare și o pierdere suplimentară a integrității lemnului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor compoziții polimerice de tip poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) grefat cu anhidridă maleică (SEBS-MA) care are în compunere în masă procentuală: 8-10,4% poli(stiren-etilen-butilen-stiren) cu un conținut de 25-35% polistiren, grefat cu 1.4-2.0 % anhidridă maleică legată chimic (SEBS-MA) și 89,6-92% toluen utilizat ca agent de acoperire și de stopare a degradării lemnului, după gonflarea polimerului timp de o oră, soluția se omogenizează prin agitare magnetică timp de 2-4 ore la o viteză de 500 rpm, folosind un agitator magnetic. Compoziția astfel obținută se poate păstra în recipiente metalice închise ermetic sau se poate aplica pe suprafața lemnului afectat. Aplicarea se poate efectua după ce în prealabil suprafața a fost curățată de impurități, prin pulverizare/șperiere realizându-se o peliculă de 5 micrometri urmată de uscarea la temperatura camerei timp de 24 – 48 de ore; sau compoziția polimerică având caracteristicile de mai sus se amestecă cu 0,03-0,16% în masă procentuală ZnO (concentrație ZnO în soluție este de 7,5 – 15% raportată la SEBS-MA), se omogenizează prin sonicare timp de 10 minute la temperatura camerei și apoi prin agitare magnetică timp de o oră și apoi se păstrează în recipiente metalice închise ermetic sau se aplică pe suprafața lemnoasă.

Înainte de aplicarea compoziției SEBS-MA/ZnO, suprafața a fost curățată de impurități și i s-a aplicat un strat de soluție de ZnO de concentrație 0,5- 1% (utilizând ZnO și alcool izopropilic soluția fiind sonicată într-o baie de ultrasunete timp de 10 minute la temperatura camerei pentru a preîntâmpina aglomerarea) urmată de uscare la temperatura camerei timp de 24 de ore. După aceste operații, se aplică compoziția SEBS-MA cu ZnO prin pulverizare sau șperiere urmată de uscarea filmului de SEBS-MA cu ZnO la o temperatură de 95°C timp de 2 ore în etuvă urmată de uscare în mediu cu umiditate controlată.

Cele mai importante avantaje ale prezentei invenții sunt: permeabilitatea bună, rezistența la temperatură și rezistența mecanică ridicată și aplicabilitatea pentru tratarea suprafețelor contaminate cu substanțe hidrofobe, protecție la radiația UV, nu conduce la modificarea culorii naturale a lemnului, și nici a luciului acestuia. Invenția oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate de lemn.

Invenția se referă în general la compoziții de conservare a lemnului ce au la bază un sistem polimeric netoxic, hidrofob, ce împiedică pătrunderea umezelii și oferă protecția lemnului. Se da exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un pahar Berzelius de 400 ml se adaugă 10-15 g poli(stiren-etilen-butilen-stiren) cu un conținut de 25-35% polistiren, grefat cu 1.4-2.0 % anhidridă maleică legată chimic (SEBS-MA) și 100-200 ml toluen. După gonflarea polimerului timp de o oră, soluția a fost omogenizată prin agitare magnetică timp de 2-4 ore la viteza de 500 rpm folosind un agitator magnetic Arex Vertex. Soluția astfel obținută a fost aplicată prin pulverizare pe suprafața lemnoasă care a fost curățată mai întâi de impurități, uscarea a fost realizată la temperatura camerei timp de 24-48 ore. Soluția rămasă a fost păstrată în recipient acoperit, închis ermetic și ferit de lumină.

Exemplul 2

Într-un pahar Berzelius de 50-100 ml s-a adăugat 10-20 ml soluție SEBS-MA în 100-200 ml toluen preparată ca în exemplul 1 și 0.075-0.15 g ZnO. Concentrația ZnO în soluție a fost de 7.5-15 % raportată la SEBS-MA. După sonicarea soluției timp de 10 minute la temperatura camerei, aceasta a fost omogenizată prin agitare magnetică timp de o oră și apoi aplicată pe lemnul pretrat cu ZnO. Uscarea a fost realizată într-o etuvă cu aer la 95 °C pentru 2 ore și apoi în exicator. Suprafața lemnoasă tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25 °C).

Exemplul 3

Se prepară o soluție ZnO de concentrație 0.5-1.0 % într-un pahar Berzelius de 100 ml utilizând 0.05-0.1 g ZnO și 10-20 ml alcool izopropilic. Soluția a fost sonicată într-o baie de ultrasunete SonorexRK 510 H timp de 10 minute la temperatura camerei pentru a preveni aglomerarea. Soluția a fost aplicată prin pulverizare pe suprafața lemnoasă, urmată de operația de uscare la temperatura camerei timp de 24h. După uscarea probelor de lemn pretrat cu ZnO, a fost aplicată prin pulverizare o soluție de SEBS-MA/ZnO și apoi uscarea a fost realizată în etuvă cu aer la 95 °C timp de 2 ore și apoi în exicator timp de 24-48 ore.

COMPOZIȚII POLIMERICE PENTRU PROTECȚIA ȘI CONSERVAREA SUPRAFETELOR LEMNOASE ȘI PROCEDEU DE APLICARE AL ACESTORA

Revendicări

1 Compoziții polimerice pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase caracterizate prin aceea că acestea au în compunere în masă procentuală: 8-10,4% poli(stiren-etilen-butilen-stiren) cu un conținut de 25-35% polistiren, grefat cu 1.4-2.0 % anhidridă maleică legată chimic (SEBS-MA) și 89,6- 92% toluen.

2 Compozit polimeric pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase (SEBS-MA ZnO) având caracteristicile conform revendicării 1 caracterizată prin aceea se amestecă cu 0,03-0,16% în masă procentuală ZnO (concentrație ZnO în soluție este de 7,5 – 15% raportată la SEBS-MA), după sonicare timp de 10 minute la temperatura camerei se omogenizează prin agitare magnetică timp de 1h și apoi se păstrează în recipiente metalice închise ermetic sau se aplică pe suprafața lemnoasă.

3 Procedeu de aplicare compozit polimeric conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că după curățarea suprafeței lemnoase se aplică prin pulverizare/șpreiere compozitul polimeric realizându-se o peliculă de 5 micrometri urmată de uscarea la temperatura camerei timp de 24 – 48 de ore.

4 Procedeu de aplicare compozit polimeric conform revendicării 2 caracterizat prin aceea că după ce suprafața lemnoasă a fost curățată de impurități și i s-a aplicat un strat de soluție de ZnO de concentrație 0,5- 1% urmată de uscare la temperatura camerei timp de 24 de ore, se aplică prin pulverizare/ șpreiere un strat de 10 -15 micrometri de soluție SEBS-MA cu ZnO urmată de uscarea la o temperatură de 95⁰ C timp de 2 ore în etuvă și apoi în mediu cu umiditate controlată, suprafața lemnoasă astfel tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25 °C).