



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

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

(73) Titular:
• **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, ET.1, 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,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 114899 B1; US 6547864 B1

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



RO 133719 B1

1 Invenția se referă la o compoziție polimerică pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase, la un procedeu de obținere și la un procedeu de aplicare a acestei compoziții.

3 În invenție se prezintă 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.

13 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).

19 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.

23 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.

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

35 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.

39 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.

45 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

RO 133719 B1

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 substanță 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 aplicare a acestora pentru conservarea sau restaurarea suprafețelor lemnoase.

Cererea de brevet 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 micro-organisme.

În documentul **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 documentul **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 documentul **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.

RO 133719 B1

1 În documentul **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 tem-
3 peratură 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
5 de asemenea un agent de reticulare glicoluril, la care se adaugă ceară de Carnuba pentru
a face ca stratul său să fie tamponabil și să confere strălucire și netezime. Acestea au
7 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
9 cele din urmă, o grosime mai mare și o pierdere suplimentară a integrității lemnului.

11 În brevetul **RO 114899 B1**, se descrie o compoziție de polimer cuprinzând două
componente, compoziție care este constituită dintr-o componentă A, conținând o soluție sau
o dispersie Ai, formată dintr-un polimer cu unități ce au grupări hidroxil, un polimer cu
13 unități ce au grupări acetat și un polimer Aii, derivat dintr-un monomer stirenic, opțional
substituit, conținând unități ce au grupări hidroxil, dintr-o componentă B, conținând un derivat
15 de aziridină, polifuncțional, capabil de reticulare cu cel puțin o grupare carboxil și cel puțin
o grupare hidroxil și 1...50%, de preferință 30...45% dintr-un material de umplutură ales
17 dintre carbonat de calciu, talc, silice sau caolin. Compoziția conform invenției se utilizează
la prelucrarea lemnului, hârtiei, în alte domenii înrudite ca materiale adezive, de liere, de aco-
19 perire și de etanșare; iar în documentul **US 6547864 B1**, se descrie utilizarea unui complex
de zinc pentru protecția lemnului.

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în creșterea rezistenței la
umiditate și la acțiunea razelor solare a suprafețelor de lemn sau a obiectelor din lemn.

23 Compoziția polimerică pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase, pe
bază de elastomer termoplastic, conform invenției, este constituită din 8...10,4% poli(stiren-
25 etilen-butilen-stiren) cu un conținut de 25...35% polistiren, grefat cu 1,4...2% anhidridă
maleică legată chimic, SEBS-MA, 89,6...92% toluen și opțional 0,03...0,16% ZnO, con-
27 concentrația ZnO în soluție raportată la SEBS-MA este de 7,5...15%, procentele fiind procente
masice.

29 Procedul de obținere a compoziției polimerice conform invenției, constă în ames-
tecarea poli(stiren-etilen-butilen-stiren) grefat cu anhidridă maleică cu toluen realizându-se
31 gonflarea polimerului timp de o oră, după care compoziția astfel obținută este omogenizată
prin agitare magnetică timp de 2...4 h, cu o viteză de 500 rpm, opțional se poate introduce
33 ZnO urmată de sonicarea soluției timp de 10 min la temperatura camerei și omogenizarea
prin agitare magnetică timp de 1 h.

35 Procedul de aplicare a compoziției conform invenției, constă din curățarea suprafeței
lemnoase care urmează să fie protejată, opțional se aplică un strat de soluție 0,5...1%
37 ZnO în alcool izopropilic după care se usucă la temperatura camerei, timp de 24 h, apoi se
aplică prin pulverizare/șpreiere un strat de 5...15 microni de compoziție polimerică după care
39 are loc uscarea la temperatura camerei timp de 24...48 h sau la o temperatură de 90°C timp
de 2 h în etuvă în cazul aplicării stratului opțional.

41 Cele mai importante avantaje ale prezentei invenții sunt: permeabilitatea bună,
rezistența la temperatură și rezistența mecanică ridicată și aplicabilitatea pentru tratarea
43 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
45 restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate de lemn.

RO 133719 B1

Soluția care duce la rezolvarea problemei tehnice 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 h 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/șpreiere realizându-se o peliculă de 5 micrometri urmată de uscarea la temperatura camerei timp de 24-48 h; 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 min la temperatura camerei și apoi prin agitare magnetică timp de 1 h 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 min la temperatura camerei pentru a preîntâmpina aglomerarea) urmată de uscare la temperatura camerei timp de 24 h. După aceste operații, se aplică compoziția SEBS-MA cu ZnO prin pulverizare sau șpreiere urmată de uscarea filmului de SEBS-MA cu ZnO la o temperatură de 95°C timp de 2 h în etuvă urmată de uscare în mediu cu umiditate controlată.

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.

În continuare se prezintă trei exemple de realizare a compoziției conform 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 1 h, soluția a fost omogenizată prin agitare magnetică timp de 2-4 h 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 h. 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 min 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 h și apoi în exicator. Suprafața lemnoasă tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25°C).

RO 133719 B1

1 **Exemplul 3**

3 Se prepară o soluție ZnO de concentrație 0,5-1,0% într-un pahar Berzelius de 100 ml
5 utilizând 0,05-0,1 g ZnO și 10-20 ml alcool izopropilic. Soluția a fost sonicată într-o baie de
7 ultrasunete SonorexRK 510 H timp de 10 min 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 24 h. După uscarea probelor de lemn
 pretratate 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 h și apoi în exicator timp de 24-48 h.

1. Compoziție polimerică pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase, pe bază de elastomer termoplast, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din 8...10,4% poli(stiren-etilen-butilen-stiren) cu un conținut de 25...35% polistiren, grefat cu 1,4...2% anhidridă maleică legată chimic, SEBS-MA, 89,6...92% toluen și opțional 0,03...0,16% ZnO, concentrația ZnO în soluție raportată la SEBS-MA este de 7,5...15%, procentele fiind procente masice. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a compoziției polimerice pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase, definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se amestecă poli(stiren-etilen-butilen-stiren) grefat cu anhidridă maleică cu toluen realizându-se gonflarea polimerului timp de o oră, după care compoziția astfel obținută este omogenizată prin agitare magnetică timp de 2...4 h, cu o viteză de 500 rpm, opțional se poate introduce ZnO urmată de sonicarea soluției timp de 10 min la temperatura camerei și omogenizarea prin agitare magnetică timp de 1 h. 9 11 13 15
3. Procedeu de aplicare a compoziției pentru protecția și conservarea suprafețelor lemnoase, definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se curăță suprafața lemnoasă care urmează să fie protejată, opțional se aplică un strat de soluție 0,5...1% ZnO în alcool izopropilic după care se usucă la temperatura camerei, timp de 24 h, apoi se aplică prin pulverizare/șpreiere un strat de 5...15 micrometri de compoziție polimerică după care are loc uscarea la temperatura camerei timp de 24...48 h sau la o temperatură de 90°C timp de 2 h în etuvă în cazul aplicării stratului opțional. 17 19 21 23

