



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01078**

(22) Data de depozit: **26.10.2011**

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

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

(72) Inventatori:
• POPESCU MARIANA, STR. VALEA ROȘIE
NR. 6, BL. 62, SC. C, ET. 1, AP. 35,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• OANCEA FLORIN, STR. PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PRODUS PENTRU CONSOLIDAREA ȘI PROTECȚIA
FAȚADELOR DE CLĂDIRI ȘI MONUMENTE ISTORICE ȘI
PROCEDEU DE IMPLEMENTARE IN SITU**

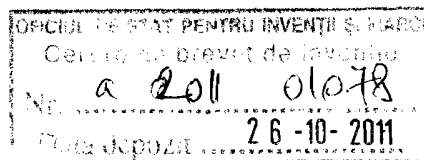
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pentru consolidarea și protecția fațadelor de clădiri și monumente istorice, și la un procedeu pentru implementarea *in situ* a acestuia. Produsul conform invenției este alcătuit din 15...30% o sursă de calciu, 10...20% o sursă de fosfat, 1...5% o sursă de collagen, 2...5% extracte biologice active sau uleiuri aromatice antimicrobiene în amestec 1:1...1:3 cu biocide de sinteză, 5...10% un solvent ecologic acceptabil, 10...15% un agent antigel, 15...20% un agent peliculogen, 0,01...0,03% un pigment natural, și apă până la 100%, procente fiind exprimate în greutate. Procedeu de aplicare constă în curățarea

suportului mineral și uscarea sa, încărcarea fisurilor, crăpăturilor și microcraterelor cu compoziția conform invenției, biocimentarea *in situ*, la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere la aer timp de minimum 72 h, aplicarea, prin pensulare, peste defectele remediate, și pe restul suprafeței, a compoziției diluate cu apă în raport 1:3...1:9, astfel încât la uscare rezultă o peliculă subțire de circa 10 μ, cu rol de protecție pe termen lung împotriva biodeteriorării.

Revendicări: 2





PRODUS PENTRU CONSOLIDAREA ȘI PROTECȚIA FAȚADELOR DE CLĂDIRI ȘI MONUMENTE ISTORICE ȘI PROCEDEU DE IMPLEMENTARE *IN SITU*

Invenția se referă la un produs hibrid, organic-anorganic bioactivat, obținut preponderent din resurse regenerabile, destinat consolidării și protecției împotriva biodeteriorării a fațadelor clădirilor și monumentelor istorice prin proces de biomineralizare *in situ* și a unui procedeu de implementare.

Se cunosc metode fizice, chimice și biologice de tratament al biodeteriorării clădirilor și a monumentelor istorice, dar majoritatea corodează materialele de construcție, sunt eco-toxice sau au efect de scurtă durată, fiind necesară repetarea periodică a tratamentelor care solicită timp, efort și costuri suplimentare. De exemplu, în WO 2010/042935 și WO 2009/130608 sunt promovați compușii cuaternari de amoniu pentru tratamente curativ preventive ale zidăriei prin distrugerea și prevenirea formării biofilmului deteriogen. Aceștia sunt eficienți contra bacteriilor, fungilor și sporilor, au spectru larg de acțiune, toxicitate scăzută, sunt necorozivi și au preț rezonabil. De asemenea, se cunosc diverse combinații sinergice pe bază de propiconazol utilizate pentru a preveni atacul microbiologic, degradarea sau deteriorarea diverselor tipuri de materii prime și produse (SUA 6576629, WO 2008/047097). Brevetul SUA 4401456 descrie biocide dispersate în gel alginat iar brevetul SUA 4440746 descrie formulări biocide granulate obținute prin uscarea unor geluri de alcool polivinilic cu derivați de bor. Formulări pe bază de alcool polivinilic utilizate ca barieră de umiditate sub formă de film protector a unui substrat sunt prezentate în WO 2006/111981, SUA 5631042, EP 2000/1208143, SUA 2009/0004373. Pentru refacerea durității și stabilității pietrei deteriorate, în prezent se utilizează soluții lichide sau coloidale de consolidanți care se introduc în porii pietrei prin suțiu capilară, unde se solidifică prin gelifiere și/sau uscare, se întăresc și acționează ca un clei pentru a reface duritatea pietrei. Solventul trebuie să fie suficient de fluid pentru a permite contactul și penetrarea cel puțin 25 mm în profunzimea zonei erodate. Drept consolidanți pentru conservarea pietrei istorice erodate, pe plan mondial se folosesc polimeri organici sintetici încă din anii 1950 dar eficiența lor este redusă datorită instabilității pe termen lung, termolabilității și fotodegradării, posibilității scăzute de a fi îndepărtate și incompatibilității cu structura pietrei. Hidroxizii de metale alcalino-pământoase sunt mai adecvați datorită compatibilității fizicochimice mai mari cu piatra dar, fiind particule izolate, acționează doar ca umpluturi și nu crează un mediu continuu care să asigure o aderență optimă între carbonații nou produși și suprafața deteriorată. Ca repelenți de umiditate se utilizează ceruri și uleiuri vegetale deși acestea nu pot pătrunde în profunzimea suportului mineral datorită vâscozității, decolorează suprafețele, atrag praful și favorizează cristalizarea sărurilor. În prezent, lucrările de conservare

restaurare a obiectivelor arhitecturale de calcar sau cărămidă se realizează prin utilizarea materialelor pe bază de var și biocide chimice conținând amoniu anorganic sau compuși organostanici interziși deja în comunitatea europeană datorită ecotoxicității, astfel încât experții în conservare-restaurare susțin necesitatea descoperirii și realizării de urgență a unor alternative eficiente, necorozive și nepoluante.

Nu au fost descrise până în prezent produse / compoziții prin care să se realizeze concomitent consolidarea și protecția împotriva biodeteriorării a fațadelor clădirilor și monumentelor istorice și/sau procedee de aplicare a unor astfel de produse.

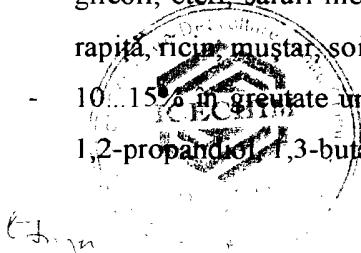
Singura alternativă durabilă de rezolvare a problemei biodeteriorării pentru păstrarea integrității și aspectului exterior al obiectivelor arhitecturale fără impact asupra mediului, este remedierea și conservarea integrată prin tehnici eco-eficiente pe bază de produse obținute din resurse regenerabile.

Problema tehnică este realizarea unor produse prin a căror aplicare să se realizeze concomitent consolidarea și protecția patrimoniului arhitectural, care să nu includă biocide interzise de reglementările legislației în vigoare și care să răspundă cerințelor privind stabilitatea și remanența pe termen lung.

Soluția tehnică de realizare a produsului și a procedului de aplicare conform invenției este o compoziție care să asigure prin aplicare un tratament de consolidare și protecție, datorită unei sinteze biomimetice *in situ*, adică a unui proces de mineralizare care imită fidel procesul biochimic de formare a țesuturilor dure animale (cochilii, oase) cu rol de protecție și susținere mecanică.

Produsul conform invenției este alcătuit din:

- 15...30% părți în greutate dintr-o sursă de calciu reprezentată de: hidroxid de calciu, clorură de calciu, carbonat de calciu, oxalat de calciu;
- 10...15% părți în greutate dintr-o sursă de fosfat reprezentată de: fosfat de amoniu, fosfat de calciu;
- 1...5% părți în greutate collagen, gelatină tehnică sau deșeuri collagenice tehnologice;
- 2...5% în greutate extracte biologice active și/sau uleiuri volatile aromatice cu potențial antimicrobian (cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare) amestecate în proporție de 1:1...1:3 cu biocide de sinteză (săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă, propiconazol sau alți derivați azolici) cu profil toxicologic acceptabil;
- 5...10% în greutate un solvent ecologic selectat dintre: parafine, alcooli inferiori C1-C4, glicoli, eteri, săruri metalice și esteri ai acizilor grași, uleiuri vegetale brute din semințe de rapiță, ricin, muștar, soia, camelină, uleiuri siliconice, uleiuri alimentare uzate, etc.
- 10...15% în greutate un agent anticongelant: monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicol, polipropilenglicol.



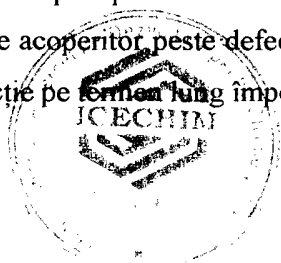
- 15...20% în greutate un agent peliculogen sau un amestec de aditivi selectați dintre: alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, algiinați, derivați ai acidului stearic, glicerină, proteine din soia, gumarabic, fosfolipide naturale (cefaline, lecitine), guar, xantan, zeină și rășini ale acestora, pectine, agar, agaroză, gluten, albumine, amidon, etc.
- 0,01...0,03% părți în greutate dintr-un pigment natural
- apă până la 100%

Avantajele produsului realizat conform invenției sunt:

- obținerea cu costuri tehnologice minime și instalații convenționale de condiționare;
- accesibilitatea materiilor prime ieftine din resurse regenerabile sau prin valorificarea unor subproduse de la fabricarea biocarburanților și a deșeurilor reciclabile din industria alimentară și pielărie;
- structura chimică hibridă organic-anorganică bioactivă complet diferită și superioară materialelor sintetice utilizate în prezent din punct de vedere al proprietăților mecanice și funcționale: rezistența față de acțiunea distructivă a factorilor externi de mediu și protecția împotriva (re)contaminării biologice a suprafețelor;
- capacitatea de restabilire a coeziunii naturale între particulele din structura suportului anorganic friabil datorită similitudinii structurale cu piatra;
- robust, rezistent, multifuncțional, mai ușor și mai flexibil ca piatra;
- necoroziv pentru materialele de construcție din categoria pietrei și prietenos pentru mediu;
- simplitatea procesului de formare prin autoasamblare la temperatura și presiune ambiantă, în contact cu aerul atmosferic;
- remanență mare prin eliberarea gradată a ingredientelor active din pelicula biodegradabilă.

Procedeul de aplicare conform invenției constă în următoarele etape:

- curățarea suportului mineral printr-o metodă neagresivă (biocidare ecologică sau periaj) și uscarea suprafeței țintă;
- încărcarea fisurilor, crăpăturilor și a microcraterelor cu mixtura concentrată pentru consolidare;
- biocimentarea *in situ* la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere în aer liber timp de minim 72 de ore;
- aplicarea prin pulverizare sau pensulare a produsului diluat cu apă în raport 1:3...1:9, în strat subțire acoperitor peste defectele remediate și restul suprafeței de piatră meteoexpusă pentru protecție pe termen lung împotriva biodeteriorării.



Avantajele procedeului de aplicare conform invenției sunt:

- se poate implementa în domeniul conservare-restaurare a patrimoniului arhitectural, ca metodă neinvazivă și eficientă de conservare preventivă a fațadelor meteoexpuse;
- asigură o acțiune simultană de fortificare și protecție pe termen lung împotriva recontaminării biologice a suprafețelor biodeteriorate;
- are la bază principiul autoasamblării filmului în contact cu aerul atmosferic, în condiții ambientale de presiune și temperatură;
- nu solicită echipamente sofisticate pentru intervenția operativă *in situ*.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

EXEMPLU

Intr-o instalație de laborator prevăzută cu un vas de condiționare din sticlă cu capacitate de 1,5 litri, sistem de agitare mecanică și încălzire, se introduc sub agitare, 50 g apă, 5 g etanol, 30 g hidroxid de calciu, 15 g fosfat de amoniu, 5 g gelatină tehnică și se omogenizează. Se adaugă apoi o suspensie de borax cu polibor și alcool polivinilic (1:1:1) în care s-a încorporat componenta cu acțiune biocidă preventivă (2-5%) compusă din 3 părți clorură de alchilamoniu, 3 părți propiconazol și 5 părți ulei esențial de cimbru. Mixtura obținută se aplică în microcratere, crăpături sau fisuri și se lasă minim 72 de ore sub acțiunea aerului atmosferic iar apoi, peste stratul fosfocalcic parțial biomineralizat se aplică, prin pulverizare sau pensulare, produsul diluat cu apă în raport 1:9, astfel încât să acopere cu o peliculă de circa 10 microni suprafețe cât mai extinse în jurul defectelor pe suprafețe exterioare uscate de zid din cărămidă arsă și mortar, curățate în prealabil prin metode cunoscute.



REVENDICĂRI

1. Produsul de consolidare și protecție conform invenției caracterizat prin aceea că este alcătuit din: 15...30% părți în greutate dintr-o sursă de calciu reprezentată de: hidroxid de calciu, clorură de calciu, carbonat de calciu, oxalat de calciu; 10...20% părți în greutate dintr-o sursă de fosfat reprezentată de: fosfat de amoniu, fosfat de calciu; 1...5% părți în greutate collagen, gelatină tehnică sau deșeuri collagenice tehnologice; 2...5% în greutate extracte biologice active și/sau uleiuri volatile aromatice cu potențial antimicrobian (cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare) amestecate în proporție de 1:1...1:3 cu biocide de sinteză (săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă, propiconazol sau alți derivați azolici) cu profil toxicologic acceptabil; 5...10% în greutate un solvent ecologic selectat dintre: parafine, alcooli inferiori C1-C4, glicoli, eteri, săruri metalice și esteri ai acizilor grași, uleiuri vegetale brute din semințe de rapiță, ricin, muștar, soia, camelină, uleiuri siliconice, uleiuri alimentare uzate, etc.; opțional 10...15% în greutate un agent anticongelant: monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicol, polipropilenglicol; 15...20% în greutate un agent peliculogen sau un amestec de aditivi selectați dintre: alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, alгинаți, derivați ai acidului stearic, glicerină, proteine din soia, gumarabic, fosfolipide naturale (cefaline, lecitine), guar, xantan, zeină și rășini ale acestora, pectine, agar, agaroză, gluten, albumine, amidon, etc.; opțional 0,01...0,03% părți în greutate dintr-un pigment natural și apă până la 100%.
2. Procedul de aplicare a produsului de consolidare și protecție conform invenției caracterizat prin aceea că este constituit din următoarele etape: a) curățarea suportului mineral printr-o metodă neagresivă (biocidare ecologică sau periaj) și uscarea suprafeței țintă; b) încărcarea fisurilor, crăpăturilor și a microcraterelor cu mixtura concentrată pentru consolidare; c) biocimentarea *in situ* la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere în aer liber timp de minim 72 de ore; c) aplicarea prin pulverizare sau pensulare a produsului diluat cu apă în raport 1:3...1:9, astfel încât după uscare să se obțină un film subțire de circa 10 microni acoperitor peste defectele remediate și restul suprafeței de piatră meteoexpusă pentru protecție pe termen lung împotriva biodeteriorării.

