



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00356**

(22) Data de depozit: **22/06/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. **4/2022**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MARINESCU LILIANA, STR.GENERAL CANDIANO POPESCU, NR.123, BL.2, SC.2B, ET.8, AP.74, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOANȚĂ LAURA-FLORENTINA, ALEEA RÂUL SADULUI, NR.8, BL.R22, SC.B, ET.3, AP.56, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **FICAI ANTON, STR.PLEVNEI, NR.17, VILA 2, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **FICAI DENISA, STR.PLEVNEI, NR.17, VILA 2, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **ANDRONESCU ECATERINA, CALEA PLEVNEI NR. 141B, BL. 4, ET. 1, AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CHIFIRIUC CARMEN, STR.COSTACHE STAMATE, NR.5, BL.A8, SC.1, ET.9, AP.37, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **HOLBAN ALINA-MARIA, SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.313B, CORP C7, ET.11, AP.115, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **SOLUȚII DE IMPREGNARE PE BAZĂ DE SILOXANI CU ROL DE CURĂȚARE ȘI CONSERVARE PENTRU SUBSTRATURI NATURALE ȘI SINTETICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de protecție a suprafețelor unor construcții civile la contaminare biologică sau formare de biofilme. Procedeul, conform invenției, constă în tratarea substraturilor minere cu compuși pe bază de polisiloxani ca agenți de funcționalizare/cuplare sau silanizare cu structura: $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$, în care R reprezintă grupări alchil saturate sau nesaturate cu rol multiplu de sigilare, curățare a suprafeței și rezistență la formarea de biofilme, C_aH_b reprezintă o catenă hidrocarbonată/hidrofobă C_8C_{20} , cu rol de detergent, X reprezintă grupări reactive de tip hidrofil cu rol

de autocurățare a suprafețelor și activitate antimicrobiană/antibiofilm, prin aplicare pe diverse substraturi, într-un strat sau mai multe straturi succesive, la temperatura ambiantă, rezultând acoperiri uniforme sub formă de pelicule cu rol preventiv sau reparator de conservare fără a altera aspectul obiectelor/obiectivelor tratate.

Revendicări: 4
Figuri: 3

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).



Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Procedeul de curățare și protecție poate forma prin agenții de funcționalizare, mai precis prin intermediul grupelor funcționale, suprafețe complexe cu proprietăți specifice de autocurățire, sigilare, antimicrobiană pentru suprafețele din piatră naturală, cărămidă, betoane, terrazzo, lemn, tencuieli pe bază de compuși minerali, tencuieli silicatică, tencuieli pe bază de compuși siloxanici, sticlă, lemn, materiale compozite pe bază de ciment sau rășini combinate cu diverse umpluturi (piatră naturală, sticlă, ceramică, lemn).

Procedeul de curățare și protecție propus se poate aplica cu ușurință, direct pe diverse suprafețe, cum ar fi construcții civile, monumente, clădiri, piloni, fundații, în stații de epurare, etc. ori de câte ori există riscul de contaminare biologică cu microorganisme sau chiar formare de biofilme. Prin utilizarea unui solvent adecvat se poate asigura o penetrare adecvată în porii / fisurile materialelor. Tratamentul nu prezintă toxicitate pentru operatori și nici pentru mediul înconjurător deoarece funcționalizarea suprafețelor se realizează cu compuși ce formează legături covalente și, prin urmare, eliberarea și impactul negativ asupra mediului vor fi minime.

Un domeniu de importanță majoră revine construcțiilor civile: băi, piscine (inclusiv cele recreative) sau case expuse la umiditate crescută, precum clădirile din zonele umede sau a unor construcții speciale precum platformele betonate din stațiile de epurare, fermele de animale, etc. Implementarea acestor soluții propuse conduce la creșterea siguranței utilizatorilor (băi, piscine), reducerea disconfortului olfactiv prin reducerea încărcăturii de microorganisme, bacterii, microfungi, alge, etc și reducerea riscului de transmitere a unor infecții.

Descrierea stadiului actual al tehnicii

Aplicarea soluțiilor de curățare și protecție pe suprafețele minerale, piatră naturală, materiale compozite, ceramice, sticlă, lemn, ceramică grosieră (cărămidă) urmărește obținerea de straturi hidrofobe și în consecință, protectoare împotriva formării biofilmelor. Invenția răspunde astfel preocupării majore de a menține și a proteja suprafețele împotriva acțiunii distructive a factorilor naturali sau antropici. Soluțiile propuse până în acest moment sunt variate și asigură protecția suprafețelor urmărind împiedicarea formării biofilmelor, dar cu păstrarea nealterată a aspectului. Procedeele propuse au la bază metode variate ce constau în curățarea suprafețelor fie prin folosirea detergenților specifici ce conțin substanțe biocide, a tratamentelor specifice sub forma de cataplasma din latex (amestec de EDTA și diverși aditivi) sau prin curățarea mecanică folosind diferite tehnologii precum sablarea, curățarea cu laser a suprafeței afectate [1, 2].

Brevetul PL235396B1 prezintă tratarea substraturilor din lemn cu compuși organofuncționali cu grupe de tip amino în amestec cu diverși solvenți urmărind îmbunătățirea proprietăților de hidrofobicitate și antifungice ale substraturilor din lemn.

Brevetul WO9522580A1 tratează substraturile poroase de tip zidărie cu un sistem de compuși pe bază de organosiliconi amestec de silani/siloxani și surfactanți cu rol de emulsifianți. Prezența emulsifianților îmbunătățește capacitatea de penetrare a suprafeței de zidărie tratată.

Brevetul KR20090128433A descrie curățarea și suprafețelor dure prin folosirea unui amestec de poliorganosiloxani și surfactanți de tip anionic, non-ionic, cationic, agenți de îngroșare, acizi cu rolul de curățare și degresare a suprafețelor dure, în special, cele ceramice ca vasele de toaletă.

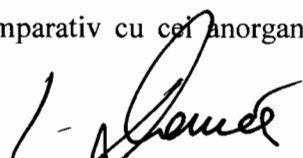
Brevetul US2004116540A1 descrie tratamentul pentru piele naturală sau artificială folosind un amestec de siloxani aminofuncționalizați, fluoroalchil copolimer cu rol de curățare și tratare, solvenți organici și ceruri. Amestecul se poate aplica la temperatura camerei cu ajutorul unei lavete.

Brevetul CZ32933U1 tratează impregnarea și impermeabilizarea suprafețelor din beton prin folosirea unei emulsii pe bază de siloxani, siliconi, apa de sticlă, alcoolii etoxilați și polimeri acrilici. Emulsia poate impregna suprafața poroasă, nu formează peliculă și poate fi tratată cu fungicizi.

Brevetul WO9525706A1 tratează o metodă de protecție și curățare a suprafețelor din beton prin aplicarea unui amestec de silani/siloxani ce sunt adsorbiți la suprafața betoanelor și astfel se realizează hidrofobizarea suprafețelor. Amestecul este realizat din silani/siloxani și bentonite sau montmorillonite, acesta din urmă având rolul de curățare prin absorbția reziduurilor în structura amestecului aplicat.

Problema tehnică

Majoritatea produselor utilizate în curățarea și protecția suprafețelor minerale sunt compuși sau sisteme ce au rolul de a împiedica formarea biofilmelor. Astfel, sunt propuse produse cu caracter biocid sau care împiedică dezvoltarea microorganismelor ce alcătuiesc structura biofilmului. Compușii din clasa biocidelor, folosiți în mod frecvent în aplicațiile pentru protecția suprafețelor minerale și în special în restaurări, sunt compușii cu caracter antiseptic cum ar fi compușii cuaternari de amoniu (detergenți cationici), fenoli și derivații săi, aldehide, alcoolii, compușii halogenați, metale și compuși organo-metalici ai acestora [2]. Majoritatea biocizilor folosiți în tratamentul antimicrobian pentru suprafețe dure au caracter anorganic, iar structura lor de săruri determină solubilitatea în apă, pe când cei cu caracter organic sunt mai puțin solubili în apă [1], folosesc solvenți și prezintă un grad mai mare de degradare comparativ cu cei anorganici [3, 4]. Sărurile compușilor cuaternari de amoniu,

1 - 



metalele sau compușii organo-metalici și compușii organo heterociclici sunt cel mai frecvent utilizate în metodele de tratament pentru substraturi minerale, înregistrând o eficacitate crescută [5-7]. Însă, substanțele biocide prezintă în general un grad mare de toxicitate atât pentru om, cât și pentru mediul natural, mai ales că aceste substanțe sunt încastrate și deoarece se eliberează din structură după o cinetică ce ține de mai mulți factori, atât de suportul pe care se aplică, cât și de soluția și tehnologia de aplicare [8, 9].

Curățarea substraturilor presupune folosirea unor detergenți, amestec de surfactanți, emulsifianți specifici pentru tipul de substrat folosit și în același timp sau ulterior folosirea biocizilor. Acest lucru presupune operații diferite, repetative și un termen mai lung pentru curățare mai ales pentru aplicații unde timpul de acțiune trebuie să fie scurt și condițiile de aplicare nu sunt favorabile.

În brevetele KR20090128433A și US2004116540A1 menționate anterior, produsele propuse sunt amestecuri de compuși organosiloxanici cu surfactanți, emulsifianți sau aditivi de îngroșare cu rol de curățare a suprafețelor.

În brevetul CZ32933U1 produsul propus este un amestec de emulsii de silani/siloxani cu polimeri acrilici ce pot impregna mai ușor substratul.

Sistemele comune de curățare și protecție a substraturilor din piatră naturală, sunt rășinile sintetice, cerurile, care conferă substratului o protecție de scurtă durată și modificarea aspectului în timp. Acest lucru nu este de dorit mai ales la tratamentele pentru monumente, clădiri istorice. Sistemele de impregnare ce au la baza siloxani sau copolimeri de tipul fluorosiloxani presupun metode costisitoare de obținere a acestora, temperaturi ridicate pentru formarea copolimerului, prezența catalizatorilor și utilizarea solvenților.

Soluția tehnică

Procedeul de curățare și de impregnare constă în tratarea substratului cu compuși siloxanici ca agenți de cuplare sau silanizare conform Figura 1. Compușii de silanizare cel mai adesea utilizați au structura $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$ și formează legături covalente cu substraturile tratate prin intermediul grupelor $(\text{RO}_3)\text{Si}$, în timp ce $\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$ asigură funcțiuni noi suprafețelor (Figura 3) datorită grupelor funcționale introduse. Utilizarea acestor silani (agenți de funcționalizare / cuplare), prezintă în structura generală (Figura 2) un capăt cu caracter de tip hidrofil ($\text{X} = -\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, polietilenglicol; polipropilenglicol) și o catena hidrocarbonată/hidrofobă – alchil/aril de tip C_aH_b . Conform schemei de flux din Figura 1, în cazul utilizării unor agenți de silanizare de tip amino, se impune cuaternalizarea acestora prin tratare cu agenți alchilanți.

Grupările funcționale introduse pe suprafețe $-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$ unde X reprezintă grupările reactive de tip anionic (uzual $-\text{SO}_3^-$, COO^-), cationic ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$), non-ionic ((poli)etilenglicol-(P)EG, (poli)propilenglicol-(P)PG) conferind suprafeței tratate caracter de

1




detergență prin structura lanțului de atomi de carbon de tip $-C_aH_bX$ [7, 10, 11], aceste funcțiuni fiind similare detergenților ionici (cationici sau anionici) sau non-ionici. Prezența compușilor de tip siloxanic de tipul $(RO)_3Si-C_aH_bX$ în care C_aH_b reprezintă un lanț de atomi de carbon alifatic, saturat sau nesaturat, uzual C_8-C_{20} sau structuri.

Prezența catenelor hidrocarbonate hidrofobe cu structură liniară sau ramificată, saturată sau nesaturată de tip C_8-C_{20} , și grupe funcționale hidrofile de tip $-NH_2$, $-NR_3^+$, $-COO^-$ sau $-SO_3^-$ asigură curățarea mai ușoară a suprafețelor pe care se aplică prin caracterul de detergență indus de configurația C_aH_bX . Compușii cuaternari de tip $(-NH_3^+, -NR_3^+)$ au rolul de a induce atât caracterul de curățare a suprafețelor, cât și efectul antibacterian, antifungic, antiaderent și antibiofilm [12]. Este foarte important de menționat că utilizarea unor agenți de funcționalizare de tip etilenglicol și polietilenglicol asigură proprietăți anti-aderente prin reducerea interacțiilor hidrofobe caracteristice suprafață – celule bacteriene [13] iar imobilizarea acestor grupe va asigura o activitate de lungă durată.

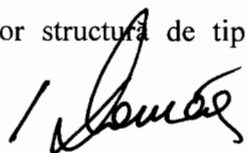
Tratarea suprafețelor minerale cu compuși pe baza de siloxani asigură sigilarea selectivă a porilor, reduce capacitatea de pătrundere a apei, însă permite respirația suprafețelor ca urmare a reacției de hidroliză și condensare la suprafața materialului tratat. De asemenea, asigură rezistență la aderența microorganismelor, împiedicând astfel, formarea biofilmelor. Prezența în sistemul de siloxani a solvenților de tip alcool asigură o penetrare a substratului prin porii deschiși și o stabilitate pe termen mai lung. Atât la suprafața substratului tratat, cât și în masa acestuia, prin reacția de condensare a grupărilor de tip $-Si-OH$, se formează lanțuri polimerice cu structură de rețea, cu rol de barieră împotriva umidității. Acești compuși de tip complex asigură un produs cu eficacitate în timp la acțiunea microorganismelor și cu capacitate proprie de curățare.

Agenții de cuplare, de tip siloxani prezintă o reactivitate mărită pentru substraturile anorganice, minerale sau de tip compozit prin grupările polare de tip $SiOH$. Prezența compușilor de tip siloxan $Si-O-Si$ rezultați în urma reacției de condensare dintre grupele reactive de pe suport și reactivul de funcționalizare (Figura 3), prin eliminarea apei, conduce la formarea unei rețele care are rolul de a micșora, parțial, porii de suprafața tratată, prin efectul de căptușire a porilor. Prin alegerea corespunzătoare a naturii agentului de funcționalizare se poate asigura inclusiv hidrofobizarea suprafețelor.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

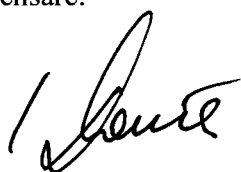
Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

- Procedul de curățare și impregnare denumit și tratament cu compuși pe bază de siloxani ce au o grupă reactivă de tip amino- NH_2 , amoniu – NH_3^+ , compuși cuaternari de amoniu $-NR_3^+$, carboxil ($-COOH$), sulfonic ($-SO_3H$) sau (poli)etilenglicol/(poli)propilenglicol a căror structură de tip $(RO)_3Si-C_aH_bX$ în care R reprezintă grupe alchil saturate sau



nesaturate sau chiar grupări aril conduc la o impregnare a substraturilor cu rol multiplu (de sigilare, de curățare a suprafețelor și rezistența la formarea biofilmelor, etc.). În comparație cu brevetele mai sus prezentate compușii pe bază de siloxani, agenții de cuplare exemplificați prin formula generală $(RO)_3Si-C_aH_bX$ se caracterizează printr-o catenă de atomi de carbon care se regăsește în structura detergenților (C_8-C_{20}) și se utilizează fără alți surfactanți sau emolienți. Grupele reactive au rolul dual de a asigura caracterul de autocurățare a suprafețelor și activitatea antimicrobiană/antibiofilm (Figura 2).

- Comparativ cu brevetele enunțate mai sus prezentul brevet conferă caracter antimicrobian suprafețelor tratate prin compoziția chimică a siloxanilor. Agenții de funcționalizare pe bază de siloxani cu formula $(RO)_3Si-C_aH_bX$ ce au la bază grupe amoniu pot forma săruri cuaternare de amoniu ce conferă o activitate antimicrobiană suprafețelor tratate (Figura 3).
- Comparativ cu brevetele enunțate compușii pe bază de polisiloxani formează direct sau prin amestecul cu alți surfactanți detergenți, pelicule ce acoperă substratul tratat și îl curăță. Folosirea mai multor surfactanți poate afecta substratul tratat iar peliculele formate pot conduce la împiedicarea respirației substratului. Prezența catalizatorilor și chiar a solvenților aromatici poate afecta structura substratului. Aplicarea soluțiilor în anumite cazuri se face la presiune, deci necesită tehnologii costisitoare.
- Procedul de tratament pe bază de compuși siloxanici propus pentru protecția suprafețelor poate fi folosit, în comparație cu alte sisteme, în amestec cu solvenți (în special pe bază de alcooli). Prezența solventului are rolul de asigura o penetrare mai bună și totodată o evaporare mai rapidă a agentului de cuplare de pe suprafață și de a ajuta la pătrunderea în substrat permițând fixarea acestuia la nivel de substrat ceea ce conduce la o activitate de curățare și activitate antimicrobiană de lungă durată.
- Procedul de tratament propus de prezentul brevet se poate aplica pe substraturi diverse, de tipul materialelor din piatră naturală, sticlă, cărămidă, piele, betoane, materiale compozite pe baza de beton și piatră naturală sau pe bază de rășini și praf din piatră naturală, ceramică.
- Tratamentul se poate aplica preventiv sau reparator, inclusiv pentru monumente istorice sau alte obiecte de patrimoniu cultural, cu rol de conservare fără a altera aspectul obiectelor/obiectivelor tratate.
- Procedul de tratament propus de prezentul brevet se poate aplica cu ușurință pe diverse substraturi, nu necesită ustensile speciale, se aplică la temperatură normală, nu necesită catalizatori sau solvenți speciali care să ajute la procesul de impregnare sau condensare.



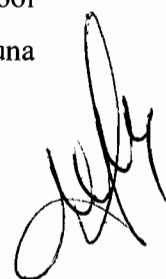
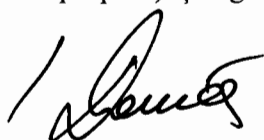
Descrierea detaliată a invenției:

Procedeul de curățare și impregnare pentru suprafețe este destinat protecției suprafețelor din piatră naturală, sticlă, cărămidă, piele, betoane, materiale compozite pe baza de beton și piatră naturală sau materiale compozite pe bază de rășini și praf din piatră naturală, ceramică și constă în acțiunea compușilor pe bază de silani cu grupe funcționale ce au rolul de detergent, dar și antibiofilm, antibacterian, antifungic. Aceste proprietăți sunt induse de grupările cu structuri similare cu ale detergenților cationici, anionici sau nonionici, care se atașează pe suprafața tratată. Ca o extindere a acestor structuri, compușii pe bază de siloxani cu grupe amino $-NH_2$ pot fi de asemenea utilizați deoarece printr-un proces de cuaternalizare duc la grupări cuaternare de amoniu de tip $(-NH_3^+, -NR_3^+)$ similare detergenților cationici ce au rol atât de curățare, cât și antimicrobian.

Fluxul tehnologic general, în sistemul propus presupune câteva etape, așa cum reiese din Figura 1. Dozarea componentelor va asigura obținerea raportului optim dintre compușii cu rol de funcționalitate într-o proporție de 10-100%.

Mecanismul de acțiune a sistemului este unul complex care implică catena hidrocarbonată (în general C_8-C_{20}) ce efectuează mișcări sub acțiunea curenților de aer și prin urmare ajută la detașarea murdăriei dar și prin faptul că structura atașată pe suporturile mai sus menționate este similară detergenților. Datorită imobilizării chimice covalente a acestor grupe $-C_aH_bX$, produsul se menține pe substratul tratat și nu afectează mediul natural.

Aplicarea componentelor se va face prin imersie, prin pensulare, periere sau pulverizare, în funcție de dimensiunea și tipul suprafeței tratate. Componentele active, siloxanii, se aplică pe suprafețele de interes în concentrația care permite atât o absorbție rapidă a substanței cât și formarea unei pelicule la suprafața materialului tratat. Astfel concentrațiile siloxanilor, agenților de cuplare folosiți pot varia de la 10% la 100%, în funcție de vâscozitatea acestora și de gradul de absorbție la nivelul substratului. Se urmărește atât formarea unui strat cât și penetrarea în suprafețele tratate prin care se asigură, la temperatura normală, fixarea siloxanilor ce conferă stratului caracter de curățare și acțiune antimicrobiană. Formarea peliculei cu compușii pe bază de silani cu grupe anionice, cationice sau non-ionice au rolul de asigura curățarea suprafeței induse atât de structura C_aH_bX cât și de structura biomimetică (similară cu a cililor) dată de catena de atomi de carbon care prin mișcare au rol de îndepărtare a murdăriei și a microorganismelor ce aderă pe suprafața tratată. Suprafețele tratate cu agentul de cuplare sunt fie pulverizate, imersate, fie se aplică cu pensula sau trafalet, într-un strat sau mai multe straturi în funcție de natura (ex. porozitatea) substratului. Sistemul poate fi aplicat în amestec cu apa sau amestec apos, solvent (alcool etilic sau izopropilic) și agent de cuplare. Solventul are rolul de a asigura o mai buna



fluidizare a sistemului și de a facilita pătrunderea agentului de silanizare în porii materialului.

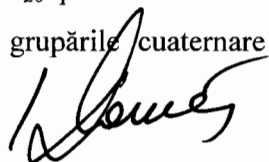
În cazul procedurii de tratament este foarte interesant de urmărit atât natura substratului respectiv, gradul de porozitate cât și concentrația de agenți de cuplare folosiți. În funcție de aceste cantități și rezultatele obținute la testele microbiologice putem estima cantitatea optimă necesară care poate conduce la o tratare corespunzătoare a substratului.

Exemplu de realizare 1 – Sistem de curățare și de tratament cu agenți de cuplare cu grupe funcționale anionice de tip $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-EG$

Procedul de curățare și protecție se aplică la temperatura camerei, prin imersie sau prin pensulare substratul este impregnat și apoi lăsat să se usuce, timp de 24 ore. În vederea grefării catenelor hidrocarbonate cu grupe de tip carboxil $-COOH$, etilen glicol $-EG$ sau sulfonice $-SO_3H$ s-au realizat impregnări pe substrat cu compusul de tip 2,4 clorosulfonilfenil etiltrimetoxi silan în concentrație de 10-100% , pH= 5,5-7 realizând astfel grefarea pe substrat a compusului de tip siloxanic. Caracterul de curățare al suprafeței se obține prin simbioza dintre structura specifică de detergent și structura ciliară specifică structurii sale care, prin mișcarea catenei hidrocarbonate, în prezența curenților de aer, face ca o parte dintre microorganisme și murdărie să fie îndepărtate.

Exemplu de realizare 2 – Sistem de curățare și de tratament cu agenți de cuplare cu grupe funcționale cationice de tipul sărurilor cuaternare de amoniu: $-NH_3^+$; $-N(CH_3)_3^+$, etc

Soluțiile folosite ca agenți de cuplare ce pot forma grupe amoniu sunt aminosilanii de tip 3aminopropiltriethoxisilan (3APTES), 3aminopropiltrimetoxisilan (3APTMS), 2 aminoetiltrimetoxisilan (2AETMS), 2aminoetiltriethoxisilan (2AETES) sau direct cu sărurile de amoniu aferente. Transformarea grupelor amino în grupele amoniu se realizează prin reacția de alchilare înainte de tratare sau după tratamentul pe suprafețele de interes. Soluțiile de tratament se aplică la temperatura camerei, prin imersie, prin pensulare sau spray-ere, substratul este impregnat și apoi lăsat să se usuce, timp de 24 ore. Soluțiile folosite ca agenți de cuplare, purtătoare de grupe $-NH_2$ sunt 3 aminopropiletoxosilan (3APTES), 3 aminopropilmetoxisilan (3APTMS), urmate de alchilarea grupei amino $-NH_2$ cu iodura sau clorură de metil, etil, sau propil (CH_3I , CH_3Cl , C_2H_5I , C_2H_5Cl) pentru formarea grupărilor cuaternare de amoniu. Este recomandat utilizarea agenților de silanizare de tipul sărurilor cuaternare în locul utilizării de compuși aminici urmate de alchilare. Se cunoaște faptul că grupările de amoniu au, pe lângă caracterul de curățare, și caracter puternic antimicrobian. Astfel, impregnarea cu compuși de tip sare cuaternară de amoniu, cu catena hidrocarbonată, uzual de C_8-C_{20} permite atât o curățare a suprafețelor cât și o rezistență antimicrobiană conferită de grupările cuaternare de amoniu și de structura de tip "cili". Concentrația



soluțiilor folosite pentru impregnarea suprafețelor este adaptată în funcție de substratul folosit, de porozitate, utilizarea și expunerea la condiții ce favorizează colonizarea cu alge, mucegaiuri, bacterii sau formarea biofilmelor. Aplicarea soluțiilor se face într-un strat sau în mai multe straturi succesive. În cazul în care se optează pentru aplicarea în două sau mai multe straturi, se recomandă ca aplicarea să aibă loc pe direcții perpendiculare pentru a realiza o acoperire uniformă.



Revendicări

1. Procedeul de curățare și conservare bazat pe soluțiile de tip silani/siloxani cu structura $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$, unde X poate fi o grupare ionică (de tipul COO^- , $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, etc) sau non-ionică (de tip etilenglicol – EG, Propilenglicol – PG, etc.) similare celor trei clase de detergenți, **caracterizat prin aceea că** prin aplicarea pe suprafața substraturilor de piatră naturală, sticlă, cărămidă, piele, betoane, materiale compozite pe bază de beton și piatră naturală sau pe bază de rășini și praf din piatră naturală, ceramică asigură proprietăți antiaderente și antimicrobiene, etc. induse de natura chimică a acestor siloxani.
2. Procedeul de curățare și conservare bazat pe soluțiile de tip de silani/siloxani cu structura $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{NH}_2$, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în urma tratamentului inițial, substraturile se vor decora cu catene $\text{C}_a\text{H}_b\text{NH}_2$ care pot fi, într-o etapă ulterioară, cuaternalizate ($\text{NH}_2 \Rightarrow \text{NR}_3^+$) prin tratare cu agenți alchilanți. Prezența grupărilor amino și mai ales amoniu, induce suprafețelor activitate antimicrobiană și antibiofilm.
3. Procedeul de curățare și conservare bazat pe compuși de tip de silani/siloxani ce se poate aplica substraturilor sus menționate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluțiile sus menționate se aplică pe suporturi la temperatura ambientală, preferabil prin imersie, pensulare sau pulverizare, uscarea realizându-se, de regulă, în 24h – în funcție de substrat și solventul utilizat. În cazul în care $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$, unde $\text{X} = \text{NH}_2$ atunci procedeul de tratament necesită o etapă suplimentară de cuaternalizare a grupării aminice prin tratament cu iodură sau bromură de metil, etil sau propil (sau alți agenți de alchilare adecvați), aplicarea lor realizându-se similar cu cel menționat anterior. Pentru creșterea eficienței tratamentului, această etapă se poate realiza în regim de aplicare strat cu strat. În cazul în care se optează pentru aplicarea în două sau mai multe straturi, se recomandă ca aplicarea să aibă loc pe direcții perpendiculare pentru a realiza o acoperire uniformă.
4. Procedeul de curățare și conservare conform revendicării 1 este **caracterizat prin aceea că** în formula generală $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}_a\text{H}_b\text{X}$ catena de tip C_aH_b are numărul de atomi de carbon mai mare de 8 determinând ca prin acțiunea biomimetică, de tip cili, împreună cu grupele funcționale atașate să confere un efect sinergic antibiofilm, antimicrobian și antiviral al suprafețelor tratate.



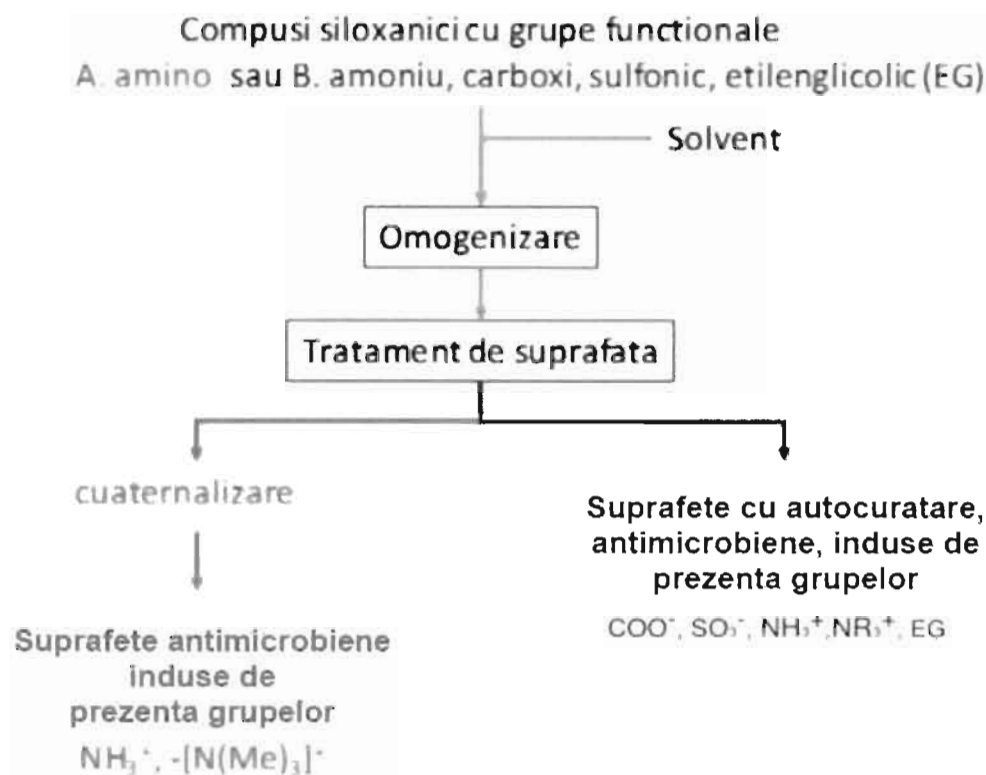


Figura 1 Schema generală de procedeu de curățare și protecție a suprafețelor cu compuși siloxanici

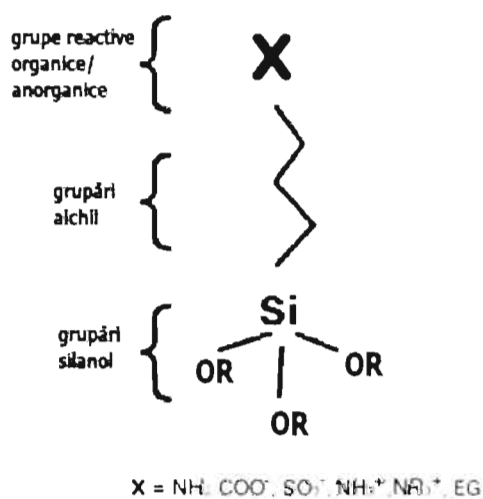


Figura 2 Exemplu agenți de silanizare



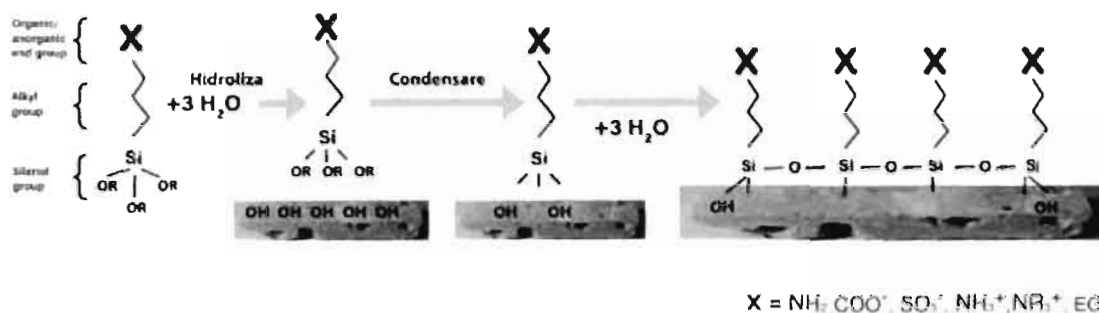



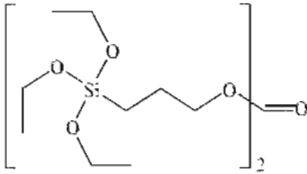
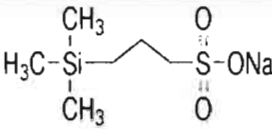
Figura 3 Reprezentarea schematică a interacțiunilor care au loc la nivelul unui substrat din piatră naturală tratată cu compuși pe baza de siloxani cu rol de autocurățare

Tabel 1 Exemple de agenți de cuplare de tip siloxani utilizați la funcționalizarea substraturilor

Grupa funcțională	Denumire	Formula chimică
Amino	3-aminopropiltrimetoxisilan	
	3-aminopropiltrietoxisilan	
	3-trimetoxisilil-propilamina	
	3-etoxidimetilsililpropilamina	
	3-aminopropilmetildietoxisilan	
	Amino-butiltrietoxisilane	
	Amino undeciltriethoxisilan	
	Silane- PEG – amino	
	3-(2 aminoetilamino) propyl- dimethoxisilane	

34

	N-2-(Aminoetil)-3-aminopropiltrimethoxisilan	
Amino	N-(2-aminoetil)-3-aminoizobutilmetildimetoxisilan	
	3-aminopropildiizopropiletoxisilan	
	Bis(3-trimetoxisilipropil)-N-metilamina	
	Bis(metildimetoxisilipropil)-N-metilamina	
Etilenglicol	<u>mPEG5K-Silane</u> <u>mPEG20K-Silane</u>	
Carboxil	5-tri etoxisilil acid pentanoic	
	Silane-PEG5K Silane-PEG1K Silane-PEG3K	
	dietoxisilan -PEG- COOH	

	Bis(3-trietoxisililpropil)carbonat	
Sulfonic	3-(Trimethylsilyl)-1-propanesulfonic acid (sare de sodiu)	
	3-(Tri hidroxisilil)-1-propansulfonic acid	