



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2015** BOPI nr. **7/2015**

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

(73) Titular:
• **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,
BLD 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 127610 A2; US 2005/0115197 A1;
FR 2727830 A1**

(54) **PRODUS PENTRU CONSOLIDAREA ȘI PROTECȚIA
FAȚADELOR DE CLĂDIRI ȘI A MONUMENTELOR ISTORICE
ȘI METODĂ DE APLICARE**



RO 128466 B1

1 Invenția se referă la un produs hibrid, organic-anorganic bioactivat, obținut prepon-
derent din resurse regenerabile, destinat consolidării și protecției împotriva biodeteriorării
3 fațadelor clădirilor și monumentelor istorice prin proces de biomineralizare *in situ* și a metodei
de aplicare a acestuia.

5 Se cunosc metode fizice, chimice și biologice de tratament al biodeteriorării clădirilor
și a monumentelor istorice, dar majoritatea corodează materialele de construcție, sunt
7 ecotoxice 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
9 **WO 2009/130608**, sunt promovați compuși cuaternari de amoniu pentru tratamente curativ
preventive ale zidăriei prin distrugerea și prevenirea formării biofilmului deteriogen. Aceștia
11 sunt eficienți contra bacteriilor, fungilor și sporilor, au spectru larg de acțiune, toxicitate scă-
zută, sunt necorozivi și au preț rezonabil. De asemenea, se cunosc diverse combinații
13 sinergice pe bază de propiconazol utilizate pentru a preveni atacul microbiologic, degradarea
sau deteriorarea diverselor tipuri de materii prime și produse, prezentate în brevetul
15 **US 6576629** și cererea internațională de brevet **WO 2008/047097**. Brevetul **US 4401456**
descrie biocide dispersate în gel alginat, iar brevetul **US 4440746** descrie formulări biocide
17 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
19 unui substrat sunt prezentate în **WO 2006/111981**, **US 5631042**, **EP 2000/1208143**,
US 2009/0004373. Cererea de brevet **RO127610 A2** descrie o compoziție biocidă pentru
21 tratamentul biodeteriorării suprafețelor exterioare de piatră și zidărie veche și un procedeu
de aplicare a acesteia. Compoziția este constituită din biocide de sinteză, cum ar fi glu-
23 taraldehidă, săruri cuaternare de amoniu, un derivat de acizi grași cu efect erbicid neselectiv,
un fungicid azolic, un ulei aromatic, solvenți, emulgatori, apă. Procedeu de aplicare constă
25 în aplicarea compoziției prin pulverizare, îndepărtarea biodermei distruse la 10...25 zile,
spălarea și uscarea suprafeței, aplicarea uniformă a unei a doua compoziții preventive pe
27 bază de derivat peroxidic de acid gras sau sare cuaternară de amoniu și fungicid, ulei volatil
bioactiv și agent peliculogen. De asemenea, cererea de brevet **US 2005/0115197 A1** descrie
29 compoziții antimicrobiene de tip barieră, care conțin cel puțin un agent antifungic de tip
benzimidazol, o sare cuaternară de amoniu, un polimer de formare a filmului de tip vinilic,
31 un repelent cum ar fi ulei de parafină, care se aplică pe un substrat pe care se pot dezvolta
sau pe care s-au dezvoltat culturi bacteriene sau mușcigaiuri, iar cererea de brevet
33 **FR 2727830 A1** descrie o compoziție pesticidă sub formă concentrată destinată trata-
mentului materialelor de construcție care cuprinde cel puțin un agent insecticid selectat dintre
35 un piretroid, un imidazol și un compus organoclorurat sau un amestec al acestora, un agent
purtător selectat dintre trigliceride, esteri sau poliesteri de polioli și un mediu de dizolvare
37 apos.

39 Pentru refacerea durtății și stabilității pietrei deteriorate, în prezent se utilizează
soluții lichide sau coloidale de consolidanți care se introduc în porii pietrei prin sucțiune
capilară, unde se solidifică prin gelifiere și/sau uscare, se întăresc și acționează ca un clei
41 pentru a reface durtatea pietrei. Solventul trebuie să fie suficient de fluid pentru a permite
contactul și penetrarea cel puțin 25 mm în profunzimea zonei erodate. Drept consolidant
43 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,
45 termolabilității și fotodegradării, posibilității scăzute de a fi îndepărtate și incompatibilității cu
structura pietrei. Hidroxizii de metale alcalino-pământoase sunt mai adecvați datorită
47 compatibilității fizicochimice mai mari cu piatra dar, fiind particule izolate, acționează doar

RO 128466 B1

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 viscozității, decolorează suprafețele, atrag praful și favorizează cristalizarea sărurilor. În prezent, lucrările de conservare-restaurare ale 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 pe care o rezolvă invenția constă în asigurarea simultană a consolidării și protecției necorozive și nepoluante a patrimoniului arhitectural cu îndeplinirea cerințelor privind stabilitatea și remanența pe termen lung.

Produsul pentru consolidarea și protecția fațadelor clădirilor și monumentelor conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituit din 15...30% sursă de calciu selectată dintre hidroxid de calciu, clorură, carbonat sau oxalat de calciu, 10...15% fosfat selectat dintre fosfat de amoniu sau calciu, 1...5% colagen, gelatină sau deșeuri colagenice tehnologice, 2...5% extract biologic activ și/sau ulei volatil aromatic cu potențial antimicrobian, selectat dintre cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare, în amestec în proporție de 1:1...1:3 cu un biocid de sinteză selectat dintre săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă sau propiconazol, 5...10% solvent ecologic selectat dintre parafină, alcoolii 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, 10...15% agent anticoagulant, cum ar fi monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 15...20% agent peliculogen sau un amestec de aditivi selectați dintre alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, algi nați, derivați ai acidului stearic, glicerina, proteine din soia, gumă arabică, fosfolipide naturale cum ar fi cefaline sau lecitine, guar, xantan, zeină și rășini ale acesteia, pectine, agar, agaroze, gluten, albumine, amidon și opțional, 0,01...0,03% pigment natural și restul apă până la 100%, procente fiind exprimate în greutate.

Metoda de aplicare a produsului de consolidare și protecție conform invenției constă în curățarea suportului mineral printr-o metodă neagresivă și uscarea suprafeței, încărcarea fisurilor, crăpăturilor și microcraterelor cu produsul concentrat pentru consolidare, biocimentarea *in situ* la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere la aer liber timp de 72 h, urmată de aplicarea prin pulverizare sau pensulare a produsului diluat cu apă în raport de 1:3...1:9, astfel încât se obține un film subțire de 10 μ peste defectele remediate și restul suprafeței de piatră meteoexpusă.

Soluția tehnică de realizare a produsului și a procedeeului 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

RO 128466 B1

1 protecție și susținere mecanică. Compoziția bioactivă organominerală pe bază de resurse
2 regenerabile conține collagen din deșeuri de la procesarea oaselor și pieilor de animale care
3 se solidifică în prezența sărurilor de calciu și a fosfaților și extracte uleioase sau uleiuri
4 volatile extrase din plante cu potențial biocid, ale căror principii active au acțiune fungicidă,
5 bactericidă, antivegetativă.

Produsul conform invenției este alcătuit din:

7 - 15...30% părți în greutate dintr-o sursă de calciu reprezentată de: hidroxid de calciu,
clorură de calciu, carbonat de calciu, oxalat de calciu;

9 - 10...15% părți în greutate dintr-o sursă de fosfat reprezentată de: fosfat de amoniu,
fosfat de calciu;

11 - 1...5% părți în greutate collagen, gelatină tehnică sau deșeuri colagenice tehnolo-
12 gice;

13 - 2...5% în greutate extracte biologic active și/sau uleiuri volatile aromatice cu poten-
14 țial antimicrobian (cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare) amestecate în
15 proporție de 1:1...1:3 cu biocide de sinteză (săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă,
propiconazol sau alți derivați azolici) cu profil toxicologic acceptabil;

17 - 5...10% în greutate un solvent ecologic selectat dintre: parafine, alcooli inferiori
18 C1-C4, glicoli, eteri, săruri metalice și esteri ai acizilor grași, uleiuri vegetale brute din
19 semințe de rapiță, ricin, soia, camelină, uleiuri siliconice, uleiuri alimentare uzate, etc.

21 - 10...15% în greutate un agent anticongelant: monoetilenglicol, dietilenglicol,
propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicol, polipropilenglicol;

23 - 15...20% în greutate un agent peliculogen sau un amestec de aditivi selectați dintre:
24 alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, algați,
25 derivați ai acidului stearic, glicerina, proteine din soia, gumarabic, fosfolipide naturale
(cefaline, lecitine), guar, xantan, zeină și rășini ale acesteia, pectine, agar, agaroze, gluten,
albumine, amidon etc.

27 - 0,01...0,03% părți în greutate dintr-un pigment natural;

- apă până la 100%.

29 Metoda de aplicare conform invenției constă în următoarele etape:

31 - curățarea suportului mineral printr-o metodă neagresivă (biocidare ecologică sau
penaj) și uscarea suprafeței țintă;

33 - încărcarea fisurilor, crăpăturilor și a microcraterelor cu mixtura concentrată pentru
consolidare;

35 - biocimentarea *in situ* la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere în aer
liber timp de minimum 72 h;

37 - 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.

39 Avantajele aplicării invenției sunt legate de faptul că produsul conform invenției are
40 o structură chimică hibridă organic-anorganică bioactivă complet diferită și superioară
41 materialelor sintetice utilizate în prezent din punct de vedere al proprietăților mecanice și
funcționale, ceea ce îi conferă rezistență față de acțiunea distructivă a factorilor externi de
43 mediu și protecția împotriva (re)contaminării biologice a suprafețelor; prezintă capacitatea
44 de restabilire a coeziunii naturale între particulele din structura suportului anorganic friabil
45 datorită similitudinii structurale cu piatra; este robust, rezistent, multifuncțional, mai ușor și
mai flexibil ca piatra și prezintă remanență mare prin eliberarea gradată a ingredientelor
47 active din pelicula biodegradabilă. Metoda de aplicare conform invenției în domeniul con-
servare-restaurare a patrimoniului arhitectural este neinvazivă și eficientă, asigură o acțiune

RO 128466 B1

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*. 1 3

Se dau în continuare 4 exemple nelimitative de realizare a invenției. 5

Exemplul 1. Într-o instalație de laborator prevăzută cu un vas de condiționare din sticlă cu capacitate de 1,5 L, 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 μ suprafețe cât mai extinse în jurul defectelor pe suprafețe exterioare uscate de zid din cărămidă arsă și mortar, curățate în prealabil prin metode cunoscute. 7 9 11 13 15 17

Exemplul 2. Într-o instalație de laborator compusă din balon de sticlă cu fund rotund, capacitate de 0,5-0,75 L, prevăzut cu sisteme de încălzire și agitare, refrigerent ascendent, pâlnii de alimentare și termometru, se introduc sub agitare 40 g hidrolizat de colagen obținut prin hidroliza termică a deșeurilor de oase, cartilaje și piele valorificate din industriile alimentară sau pielărie și 25 g de hidroxid de calciu. După omogenizare și răcirea amestecului sub 50°C, se adaugă sub agitare 15 g extract hidroalcoolic (1:1) de plante aromatice cu potențial biocid (cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare), 10 g fosfat de amoniu, 5 g clorură de aichilamoniu și 5 g polietilenglicol, Se obțin 100 g de mixtură concentrată care se ajustează la pH neutru cu acid acetic. 19 21 23 25

Exemplul 3. Într-o instalație de laborator prevăzută cu un vas de condiționare din sticlă cu capacitate de 1,5 L, sistem de agitare mecanică și încălzire, se introduc sub agitare, 50 g apă, 5 g etanol, 25g hidroxid de calciu, 10 g fosfat de amoniu, 5 g gelatină tehnică și se omogenizează. Se adaugă apoi 5 g suspensie de borax cu polibor sau alcool polivinilic (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 colorează opțional cu un pigment natural și se diluează cu apă în raport 1:5-1:9 pentru îmbuteliere în recipiente speciale pentru produse lichide. 27 29 31 33

Exemplul 4. Mixtura concentrată din exemplul 2 se aplică în microcratere, crăpături sau fisuri cu ajutorul instrumentelor convenționale pentru lucrări de zidărie, se lasă minim 72 h sub acțiunea oxigenului atmosferic iar apoi, peste stratul remediat se aplică, prin pensulare sau pulverizare, produsul din exemplul 3, astfel încât după uscare să acopere cu o peliculă de minim 10 μ suprafețe cât mai extinse în jurul defectelor pe suprafețe exterioare uscate de zidărie, curățate în prealabil prin metode cunoscute. 35 37 39

RO 128466 B1

Revendicări

1. Produs pentru consolidarea și protecția fațadelor clădirilor și monumentelor pe bază de resurse regenerabile și extracte biologice active, caracterizat prin aceea că este constituit din 15...30% sursă de calciu selectată dintre hidroxid de calciu, clorură, carbonat sau oxalat de calciu, 10...15% fosfat selectat dintre fosfat de amoniu sau calciu, 1...5% collagen, gelatină sau deșeuri collagenice tehnologice, 2...5% extract biologic activ și/sau ulei volatil aromatic cu potențial antimicrobian, selectat dintre cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare, în amestec în proporție de 1:1...1:3 cu un biocid de sinteză selectat dintre săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă sau propiconazol, 5...10% solvent ecologic selectat dintre parafină, alcoolii 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, 10...15% agent anticoagulant, cum ar fi monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 15...20% agent peliculogen sau un amestec de aditivi selectați dintre alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, algi nați, derivați ai acidului stearic, glicerina, proteine din soia, gumarabic, fosfolipide naturale, guar, xantan, zeină și rășini ale acesteia, pectine, agar, agaroze, gluten, albumine, amidon și opțional, 0,01...0,03% pigment natural și restul apă până la 100%, procentele fiind exprimate în greutate.

2. Metodă de aplicare a produsului de consolidare și protecție definit în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că aceasta constă în curățarea suportului mineral printr-o metodă neagresivă, cum ar fi biocidare ecologică sau periaj, și uscarea suprafeței, încărcarea fisurilor, crăpăturilor și microcraterelor cu produsul concentrat pentru consolidare, biocimentare *in situ* la temperatură și presiune atmosferică, prin expunere la aer liber timp de 72 h, urmată de aplicarea prin pulverizare sau pensulare a produsului diluat cu apă în raport de 1:3...1:9, astfel încât se obține un film subțire de 10 μ peste defectele remediate și restul suprafeței de piatră meteoexpusă.

