



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00712**

(22) Data de depozit: **09/10/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. 3/2017

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. 4/2014

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **OLARU MIHAELA ADRIANA,
STR. POMPIERI NR. 2, BL. 653, SC. A,
ET. II, AP. 9, IAȘI, IS, RO;**
• **SIMIONESCU ANA-BOGDANA,
STR. NICOLINA NR. 4A, BL. F4, ET. III,
AP. 14, IAȘI, IS, RO;**
• **AFLORI MAGDALENA,
STR. GRIGORE URECHE NR. 1,
BL. MĂRĂCINEANU, ET. II, AP. 9, IAȘI, IS,
RO;**
• **DOROFTEI FLORICA,
STR. STRUGURILOR NR. 25, IAȘI, IS, RO;**

• **COTOȘANA CORNELIU, STR. LOTRULUI
NR. 11, BL. B31, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS, RO;**
• **IOANID EMIL GHIOCEL, STR. SĂRĂRIE
NR.43, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**M. OLARU, M. AFLORI, B. SIMIONESCU,
F. DOROFTEI, L. STRATULAT, "EFFECT
OF SO₂ DRY DEPOSITION ON POROUS
DOLOMITIC LIMESTONES", MATERIALS,
VOL. 3, PP. 216-231, 2010; KR 20100107590
(A); B. SIMIONESCU, M. OLARU,
"ASSESSMENT OF SILOXANE-BASED
POLYMERIC MATRICES AS WATER
REPELLENT COATINGS FOR STONE
MONUMENTS", EUROPEAN JOURNAL OF
SCIENCE AND THEOLOGY, NO. 1, VOL. 5,
PP. 59-67, 2009**

(54) **POLIMER HIBRID NANOCOMPOZIT CU UNITĂȚI
SILSESQUIOXANICE**



RO 129364 B1

1 Invenția se referă la sinteza, caracterizarea și aplicabilitatea ca material hidrofobizant,
utilizat pentru conservarea monumentelor din piatră, a unui polimer hibrid nanocompozit ce
3 conține unități silsesquioxanice.

5 Monumentele artistice și istorice sunt cele mai vizibile aspecte și cele mai mari
mărturii ale moștenirii noastre culturale. Un monument este definit ca fiind o structură creată
7 explicit pentru a comemora o persoană sau un eveniment semnificativ pentru un grup
important de persoane, făcând parte din patrimoniul cultural și amintind de evenimente
9 trecute. Interesul crescut în conservarea/restaurarea monumentelor istorice din piatră expuse
degradării accelerate, cauzate de intemperiiile mediului exterior (umiditate, vânt, gaze din
11 atmosfera etc.), a dus la necesitatea dezvoltării unor materiale noi, îmbunătățite, cu posibili-
tăți optime de protecție. Multe dintre cercetările anilor '70 și '80 s-au axat pe găsirea unui tra-
13 tament care să aibă efect atât în conservarea, cât și în restaurarea monumentelor istorice
din piatră. În anii '90, diferiți autori au raportat deteriorarea unor pietre monumentale tratate
15 cu produși cunoscuți, ca, de exemplu tetraetoxisilan, în lipsa aplicării adiționale și a unui pro-
dus hidrofobizant. Este cunoscut faptul că acoperirea/tratarea suprafeței pietrelor monumen-
17 tale trebuie reînnoită la intervale regulate, fiind de dorit ca măsurile de conservare/restaurare
inițiale să fie cât mai durabile.

19 Hidrofobizarea este deseori obținută prin aplicarea de acoperiri pe bază de alcoxi-
silani, siliconi și fluoropolimeri. În literatura de specialitate, se consideră esențial ca pietrele
21 să "respire", adică să rămână permeabile la vaporii de apă după tratarea cu produsul hidrofo-
bizant, pentru a evita acumularea de umiditate la interfața dintre zona tratată și cea netratată,
23 această idee fiind în general acceptată atât de mediul academic, cât și de cel tehnologic.
Numărul de lucrări publicate în domeniul conservării/restaurării monumentelor din piatră este
25 foarte mare și în continuă creștere de la an la an. Întrucât multe dintre acestea abordează
frecvent aceleași subiecte și materiale sau proceduri/tehnici, sinteza și dezvoltarea unor noi
27 produși chimici pare a fi un proces științific și tehnologic de mare interes. Până acum, în
conservarea/restaurarea pietrelor monumentale au fost utilizate materiale precum rășini
epoxi, acrilici, poliesteri, poliuretani, siliconi, alcoxisilani și alți polimeri organici/anorganici.

29 În ultimii ani, dintr-o mare varietate de produși chimici, alcoxisilanii au trezit un interes
crescut, datorită performanțelor obținute în conservarea patrimoniului cultural din piatră.
31 Utilizarea lor nu este de dată recentă - încă din 1861, A. W. Hoffman a utilizat tetraetoxi-
silanul (TEOS) sau etil silicații în conservarea pietrelor, TEOS fiind produs pe scară indus-
33 trială începând cu anul 1924, iar A. P. Laurie a obținut un brevet pentru utilizarea lui în con-
servarea pietrelor încă din anul 1925. În anii '60, munca de cercetare a fost concentrată pe
35 utilizarea etil silicatului în conservarea pietrelor monumentale, rezultate bune obținându-se
predominant în Germania. Etil silicații și combinațiile lor cu agenți organosiliconici hidrofobici
37 au fost comercializați pe piața Europei de Vest încă din 1972, după care s-au extins și în
Canada și SUA. Alcoxisilanii sunt o familie de compuși cu masa moleculară mică, capabili
39 să hidrolizeze în apă pentru a produce silică sau lanțuri de alchil polisiloxani. Tipurile de
alcoxisilani utilizați în conservarea pietrelor monumentale sunt tetraetoxisilanii (etil silicat sau
41 esterii acidului silicic), trietoximetilsilanii și trimetoximetilsilanii. Atunci când piatra monumen-
tală este tratată cu alcoxisilani, polimerizarea are loc prin intermediul a două procese care
43 se desfășoară simultan, respectiv hidroliza și policondensarea. La sfârșitul procesului, prin
formarea legăturilor de siloxani (-Si-O-Si-), se obține un efect de întărire. Factorii ce contro-
45 lează rata policondensării și structura produșilor sunt cantitatea de apă utilizată în reacție,
valoarea pH-ului, tipul de catalizator și tipul solventului.

RO 129364 B1

Chiar dacă alcoxilanii au fost cel mai adesea utilizați în hidrofobizarea/consolidarea pietrelor sedimentare de tip gresie, au existat încercări de utilizare și în cazul marmurei și calcarului. Din 1969, etil silicatul și-a găsit un loc important în consolidarea suprafețelor expuse, rezultatele obținute în acest sens până acum fiind satisfăcătoare. Una dintre cele mai atrăgătoare proprietăți ale alcoxilanilor este abilitatea lor de a pătrunde adânc în pietrele poroase (20...30 mm), datorită viscozității și masei moleculare reduse, fapt care îi evidențiază de multe alte produse, eliminând, astfel, problema tratamentelor superficiale. Printre dezavantajele întâlnite în timpul utilizării acestor tipuri de materiale enumerăm costurile ridicate, tendința de a schimba culoarea pietrei tratate și posibilitatea evaporării lor de la suprafață înainte de a hidroliza. Legătura care se formează între acoperirea de suprafață și substratul pietrei monumentale constituie, de asemenea, un subiect de interes. Există o serie de păreri conform cărora alcoxilanii formează legături chimice primare cu grupele Si-OH la suprafața pietrelor sedimentare tip gresie, dar nu sunt capabili să formeze legături primare cu un substrat tip calcar. Faptul că aceste legături nu se formează nu înseamnă neapărat un eșec, fiind posibilă aplicarea ulterioară a unui consolidant cu proprietăți de întărire.

O altă clasă de polimeri des utilizată în conservarea monumentelor din piatră este reprezentată de poliacriilați, aceștia fiind materiale termoplastice derivate din polimerizarea diferiților esteri ai acidului acrilic. Poliacriilații și metacriilații sunt practic cei mai utilizați în acest domeniu, deoarece tratamentele de suprafață ce conțin acești produși posedă atât proprietăți de consolidare, cât și de hidrofobizare. Poliacriilații sunt caracterizați, de asemenea, de o serie de proprietăți fizico-chimice, precum flexibilitate, transparență, lipsa culorii, rezistență relativ bună pe termen lung - în urma stabilizării împotriva degradării sub influența radiațiilor UV, acoperirile acrilice sunt rezistente pe o durată de timp care se întinde de la cinci până la zece ani. Numeroase studii în domeniul conservării patrimoniului cultural din piatră confirmă utilizarea poliacriilaților datorită flexibilității, transparenței și aplicării lor facile. Aceste materiale pot forma filme uniforme subțiri pe multiple tipuri de substraturi. Dezavantajele acestei clase de polimeri constau în formarea unui substrat discontinuu și albicios în urma aplicării pe substraturi umede, precum și în modificarea culorii sub influența condițiilor acide de mediu.

Silsesquioxanii sunt o familie de compuși caracterizați de raportul 1.5 între atomii de siliciu și cei de oxigen, iar structurile lor pot fi redată de formula generală $(R - SiO_{1.5})_n$ ($n =$ număr impar). În prezent, familia silsesquioxanilor este recunoscută datorită potențialului enorm de a forma blocuri funcționale pentru numeroase materiale avansate, aplicațiile de tipul nanocompozitelor organic-anorganice regăsindu-se în domenii variate, precum cataliza, chimia coordinativă și știința materialelor. Prin autoasamblarea copolimerilor bloc pe baza de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat în soluție, au fost obținute diverse morfologii ale hibridilor organic/anorganici, cum ar fi sfere și vezicule, printr-un proces de gelifiere. Începând cu anii '90, prin efectuarea de sinteze în prezența de surfactanți, a fost posibilă obținerea de silica-geluri mezoporoase. Aceste materiale noi, numite site moleculare, sunt caracterizate de existența unor mezopori cu dimensiune uniformă, determinată de mărimea agregatului surfactant.

Metoda sol-gel s-a demonstrat a fi de succes în sinteza produșilor destinați conservării/consolidării monumentelor din piatră. Compușii obținuți prin această metodă sunt capabili să polimerizeze în interiorul porilor pietrelor, prin metoda clasică sol-gel, conferind astfel o întărire a sistemului piatră-produs. Dintre precursorii utilizați în metoda sol-gel, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat este unul dintre cei mai semnificativi compuși ce posedă capacitate duală de formare a rețelei, fiind utilizat la obținerea nanomaterialelor hibride organice/anorganice. Compusul conține o grupare metacrilat polimerizabilă la un capăt și grupări alcoxilan capabile să formeze rețele anorganice via "sol-gel route" la celălalt capăt.

RO 129364 B1

1 Problema pe care o rezolvă invenția constă în diversificarea gamei produșilor utilizați
în conservarea pietrelor monumentale, tratamentul conferind proprietăți superioare și dove-
3 dindu-se a fi mai durabil, comparativ cu produșii comerciali existenți. Invenția înlătură dez-
avantajele mai sus menționate prin aceea că polimerul hibrid nanocompozit derivat de
5 silsesquioxan, ce conține unități de metacrilat, sintetizat în urma a două reacții ce se desfă-
șoară simultan (reacția de polimerizare radicalică și reacția de tip sol-gel), pornind de la pre-
7 cursorul 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat, în soluție de alcool etilic, în prezența unui inițiator
radicalic precum 2'-azobis(2-metilpropionitril), prezent în cantitate de 2‰ raportat la pre-
9 cursor și a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare, cum este dodecilamina, adăugat
în cantitate sub valoarea concentrației critice micelare într-o soluție de apă/HCl, în mediu
11 acid la $pH = 5,5$, la un raport molar al componentilor precursor/apă/alcool etilic/HCl/ dodecil-
amină = $1/2/11/0,004/0,003$, sub agitare, cu încălzire la $60^{\circ}C$ timp de 90 min, și 24 h la tem-
13 peratura camerei, cu evaporarea solventului la vid și uscarea la $60^{\circ}C$ timp de 3 zile, permite
acoperirea omogenă și impermeabilă la apă a pietrelor monumentale, conferă o adâncime
15 mărită de penetrare în substratul pietrelor și o durabilitate considerabil crescută.

Conform invenției, noul polimer hibrid nanocompozit prezintă următoarele avantaje:
17 - este ecologic, simplu de realizat și fiabil în exploatare;
- conferă adâncime mai mare de penetrare în substratul pietrelor monumentale, dato-
19 rită dimensiunilor la nivel nano;

- este transparent, stabil termic și nu se fisurează după aplicare;
21 - este impermeabil la apă, asigură și protecție ridicată la expunerea în atmosferă
saturată de vapori de dioxid de sulf și de ceață salină;
23 - are preț de cost scăzut.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

25 Exemplu

Polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de meta-
27 crilat este sintetizat în urma a două reacții care se desfășoară simultan, o reacție de polime-
rizare radicalică și o reacție de tip sol-gel, pornind de la precursorul 3- (trimetoxisilil)propil
29 metacrilat în soluție de alcool etilic, în prezența inițiatorului radicalic 2'-azobis(2-metilpropio-
nitril), prezent în cantitate de 2‰ raportat la precursorul 3- (trimetoxisilil)propil metacrilat și
31 a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare, dodecilamina, adăugat, în cantitate sub
valoarea concentrației critice micelare, care este de $9,17 \times 10^{-4} - 9,74 \times 10^{-4}$ moli, în mediu acid
33 la $pH = 5,5$, într-o soluție de apă/HCl, reactanții fiind adăugați în raport molar HCl/precursor
= $1,85 \cdot 10^{-2}$ și apă/precursor < 2 (deficit stoichiometric de apă), la un raport molar al compo-
35 nenților precursor/apă/alcool etilic/HCl/dodecilamină = $1/2/11/0,004/0,003$, sub agitare, cu
încălzire la $60^{\circ}C$ timp de 90 min, și 24 h la temperatura camerei, cu evaporarea solventului
37 la vid și uscare la $60^{\circ}C$ timp de trei zile.

Prin evaporarea solventului, în urma aplicării pe piatra monumentală, rezultă filme
39 polimerice mezoporoase, transparente, rezistente la apă și la fisurare, cu proprietăți meca-
nice superioare. În legătură cu cerințele impuse de aplicabilitatea ca film hidrofobizant pentru
41 conservarea pietrelor monumentale, polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan
ce conține unități de metacrilat a fost caracterizat din punct de vedere al stabilității termice
43 și al eficienței la aplicare.

În tabelul 1 se prezintă datele de analiză termogravimetrică realizată sub flux de azot
45 ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), la o viteză de încălzire de $10^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ și în intervalul de încălzire $25 \dots 900^{\circ}C$
pentru proba în soluție, precum și pentru proba în stare solidă.

Tabelul 1

Date de analiză termogravimetrică ale polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan cu unități de metacrilat

| Proba | Stadiul degradării termice | T _i | T _m | T _f | W% | DTA |
|-------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|------|
| | I | 67 | 85 | 143 | 3,03 | endo |
| | II | 380 | 428 | 447 | 28,46 | exo |
| | III | 447 | 501 | 570 | 21,70 | exo |

T_i - temperatura inițială de degradare; T_m - temperatura corespunzătoare unui maximum de degradare; T_f - temperatura finală la care se termină fiecare stadiu de degradare; W % - masa pierdută corespunzătoare fiecărui stadiu; caracteristici DTA (endo ori exo).

În tabelul 2 se prezintă unele proprietăți legate de funcționalitatea polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de metacrilat: unghiul de contact (Qc), protecția împotriva apei absorbite prin capilaritate (PC), coeficientul de permeabilitate la vapori de apă (Kv) și variația culorii globale (AE). Datele prezentate se referă la filmele depuse pe două pietre monumentale calcaroase de tip limestone, Lapra din Spania și Repedea din România, prin comparație cu trei produși comerciali de tipul Lotexan - N, BS 290 și Tegosivin HL 100, larg utilizați în protejarea pietrelor monumentale calcaroase.

Tabelul 2

Proprietăți funcționale ale produselor comerciale (Lotexan - N, Silres BS 290 și Tegosivin HL 100) și ale polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de metacrilat (TMSPMA), depuse pe pietre

| | Qc, °C | PC | -Kv (25°) (g/m ² x24 h) | ΔE* |
|---------------|--------|------|------------------------------------|--------|
| Laspra | - | - | 292,14 | - |
| Lotexan-N | 147 | 0,57 | 87,56 | 1,14 |
| Silres BS 290 | 149 | 0,53 | 66,13 | 1,91 |
| Tegosivin HL | 100 | 146 | 0,93 | 108,11 |
| TMSPMA | 122 | 0,65 | 135,82 | 2,12 |
| Repedea | - | - | 161,89 | - |
| Lotexan-N | 141 | 0,85 | 114,96 | 10,38 |
| Silres BS 290 | 122 | 0,95 | 80,7 | 12,18 |
| Tegosivin HL | 100 | 103 | 0,75 | 54,83 |
| TMSPMA | 106 | 0,50 | 120,49 | 12,09 |

Un studiu comparativ al datelor obținute evidențiază o mai bună protecție a pietrelor monumentale calcaroase tratate cu polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de metacrilat, în urma expunerii la o atmosferă saturată de vapori de dioxid de sulf în prezența umidității și, de asemenea, la ceață salină (tabelele 3 și 4).

RO 129364 B1

Tabelul 3

Rezistența pietrelor monumentale calcaroase (Laspra, Repedea) tratate cu produsele comerciale (Lotexan - N, Silres BS 290 și Tegosivin HL 100) și cu polimerul hibrid nanocompozit (TMSPMA) derivat de silsesquioxan având unități de metacrilat, la acțiunea ceții saline (îmbătrânire artificială accelerată conform standardului european UNE - EN 14147 (2004))

| Tip de piatră | Laspra | | | | Repedea | | | |
|---------------------------------|-------------|---------------|------------------|--------|-------------|---------------|------------------|--------|
| Produs chimic | Lotexan - N | Silres® BS290 | Tegosiv in HL100 | TMSPMA | Lotexan - N | Silres® BS290 | Tegosiv in HL100 | TMSPMA |
| Observare macroscopică | --- | -- | --- | + | --- | -- | --- | + |
| Unghi de contact | --- | --- | --- | + | - | + | -- | + |
| Permeabilitate la vapori de apă | --- | --- | --- | + | -- | -- | -- | - |
| Măsurători de greutate | -- | --- | | + | - | -- | --- | -- |
| Măsurători colorimetrice | --- | --- | --- | + | - | - | --- | - |
| | - | - | - | + | - | + | - | + |

Tabelul 4

Rezistența pietrelor calcaroase (Laspra, Repedea) tratate cu produsele comerciale (Lotexan - N, Silres BS 290 și Tegosivin HL 100) și cu polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de metacrilat (TMSPMA), la expunerea în atmosferă saturată de dioxid de sulf în prezența umidității (standard european UNE - EN 13919 (2003))

| Tip de piatră | Laspra | | | | Repedea | | | |
|------------------------|-------------|---------------|-------------------|--------|-------------|---------------|-------------------|--------|
| Produs chimic | Lotexan - N | Silres® BS290 | Tegosiv in HL 100 | TMSPMA | Lotexan - N | Silres® BS290 | Tegosiv in HL 100 | TMSPMA |
| Observare macroscopică | --- | -- | -- | - | --- | -- | --- | - |

Tabelul 4 (continuare)

| Tip de piatră | Laspra | | | | Repedea | | | |
|---------------------------------|------------------|-----|-----|----|---------|-----|-----|-----|
| | Unghi de contact | --- | --- | -- | -- | --- | - | --- |
| Permeabilitate la vapori de apă | --- | --- | -- | - | -- | --- | --- | - |
| Măsurători de greutate | --- | -- | - | - | --- | - | --- | -- |
| Măsurători colorimetrice | -- | --- | -- | - | - | --- | - | -- |
| | - | - | + | + | - | + | - | + |

Un studiu comparativ al datelor obținute evidențiază o mai bună protecție a pietrelor monumentale calcaroase tratate cu polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități de metacrilat, în urma expunerii la atmosferă saturată de vapori de dioxid de sulf și la ceața salină, rezultatele cele mai bune fiind obținute în cazul expunerii pietrei Laspra la ceața salină. Polimerul nanocompozit conferă o mai bună durabilitate a pietrelor calcaroase, în comparație cu produsele comerciale.

1

Revendicare

3

Polimer hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce conține unități metacrilat, obținut prin reacții simultane de polimerizare radicalică și de tip sol-gel, **caracterizat prin aceea că** este sintetizat în urma unei reacții de polimerizare radicalică și a unei reacții de tip sol-gel, în prezența de 2% inițiator radicalic 2'-azobis(2-metilpropionitril) raportat la precursorul 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat și a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare, respectiv dodecilamină, în concentrație mai mică decât concentrația critică micelară de $9,17 \times 10^{-4}$ - $9,74 \times 10^{-4}$ moli, în mediu acid la $pH = 5,5$, într-o soluție de apă/HCl, la un raport molar al componentilor precursor/apă/alcool etilic/HCl/dodecilamină de 1/2/11/0,004/0,003, sub agitare, cu încălzire la $60^{\circ}C$ timp de 90 min, și 24 h la temperatura camerei, rezultând un compus peliculogen ce formează filme transparente omogene cu impermeabilitate la apă, stabilitate termică până la $384^{\circ}C$ în soluție și $447^{\circ}C$ în film, și proprietăți funcționale corespunzătoare aplicării de tip hidrofobizant și de conservare.

5

7

9

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 136/2017