



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00075**

(22) Data de depozit: **25/02/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2021 BOPI nr. **9/2021**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, 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

(54) PROCEDEU DE TRATAMENT A DIVERSELOR SUBSTRATURI NATURALE SAU SINTETICE ÎN VEDEREA INDUCERII DE ACTIVITĂȚI ANTIMICROBIENE, ANTIBIOFILM, ANTIFUNGICE, ANTIALGICE SAU CHIAR ANTIVIRALE BAZATE PE NANOTEHNOLOGII

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de protecție a suprafețelor de piatră naturală, lemn, piele, ceramică, materiale compozite pe bază de ciment sau rășini combinate, din cadrul construcțiilor civile sau speciale. Metoda, conform inventiei, constă în etapele de: tratare a suprafețelor prin tehnici de imersie sau pensulare, la temperatură camerei cu o soluție de siloxani în concentrație de 25...100%, eventual, în amestec cu solvent pe bază de alcool, cu formarea unei pelicule pe suprafața materialului tratat, uscare timp de 6...24 h, urmată de

aplicarea unei soluții apoase coloidale de Ag, Au sau Cu de concentrație 10...1000 ppm, într-o singură etapă sau strat cu strat, pentru creșterea conținutului de particule pe suprafață, din care rezultă suprafețe uniforme tratate împotriva formării biofilmelor și a dezvoltării microbiene.

Revendicări: 5

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**Procedeu de tratament a diverselor substraturi naturale sau sintetice în vederea
inducerii de activități antimicrobiene, antibiofilm, antifungice, antialgice sau chiar
antivirale bazate pe nanotehnologii**

39

Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Invenția constă în dezvoltarea unor soluții de tratament pe bază de agenți de funcționalizare / cuplare de tip silani/siloxani te tip $(RO)_3Si-C_aH_bSH$ cu grupări funcționale ce au rolul de a realiza o silanizare a suprafețelor pe care se aplică și, de asemenea, grupările funcționale ce pot asigura atât detergență sistemului, activitate antiaderență, antibiofilm, antibacteriană cât și închiderea porilor / „vindecarea fisurilor” dar pot induce de asemenea caracter hidrofob acestora. Sistemul de agenți de funcționalizare pot forma prin intermediul grupelor funcționale și/sau a nanoparticulelor adsorbite aur, cuprul, argint (AuNPs, CuNPs AgNPs), suprafețe complexe cu proprietăți specifice. Agenții de funcționalizare, prin structura lor, au caracteristici atât de curățare, de ranforsare a suprafeței, de protecție hidrofobă, cât și de protecție antimicbiană, antivirală, antifungică, antialgică pentru suprafețele din piatră naturală, cărămidă, betoane, terrazzo, lemn, tencuieli pe bază de compuși minerali, tencuieli silicatice, 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).

Tehnologia propusă se poate aplica cu ușurință pe diverse suprafețe, nu necesită o procedură specială de aplicare și prin urmare se poate aplica direct pe monumente, piloni, fundații, construcții civile sau speciale (inclusiv diguri, halde, stații de epurare, piscine), etc., nu prezintă toxicitate pentru operatori și nici pentru mediul înconjurător deoarece funcționalizarea este de natura covalentă și prin urmare eliberarea în natură va fi minimă, la fel și impactul negativ de mediu. În baza celor sus-menționate, aceste suprafețe sunt adecvate pentru reducerea riscului de formare de biofilme și limitarea dezvoltării microbiene.

Descrierea stadiului actual al tehnicii

Tratarea suprafețelor minerale, piatră naturală, materiale compozite, ceramice, sticlă, lemn, ceramică grosieră (cărămidă) împotriva formării biofilmelor este o preocupare continuă a cercetătorilor pentru a găsi soluția cea mai simplă, economică, eco-friendly cu eficacitate foarte bună și care să nu afecteze mediul înconjurător și factorul uman. Soluțiile propuse până în acest moment sunt variate și constau în tratarea suprafețelor urmărind atât împiedicarea formării biofilmelor cât și ca suprafața tratată să nu-și modifice aspectul. Sistemele propuse au la bază metode variate ce constau în curățarea suprafețelor prin folosirea detergentilor specifici tratați cu substanțe biocide sau curățarea mecanică folosind diferite tehnologii de curățare ca sablarea, curățarea cu laser sau curățarea biologică prin utilizarea unui sistem de



detergenți pe bază de enzime sau amestec de enzime și bacterii ce au rolul de a curăța suprafața afectată [1, 2]. Agenții de cuplare au rolul de a forma legături cu substratul mineral prin grupările polare de tip hidroxil (-OH), existente pe suprafață prin intermediul grupărilor de tip organosiloxani (Si-OR). Între compușii de tip organosiloxani (Si-OR) și suprafața substratului mineral pot avea loc reacții de condensare ce pot conduce la formarea unei rețele care împiedică pătrunderea apei la substrat. Astfel, legăturile de tip siloxani (Si-O-Si) pot conduce la formarea unei rețele compacte ce asigură rezistența substratului atât la acțiunea apei cât și o ranforsare a substratului în special sigilarea, închiderea microfisurilor/fisurilor caracteristice structurilor naturale sau datorate acțiunii degenerative a factorilor externi. În general, compușii folosiți în mod curent ca agenți de cuplare sunt polidimetilsiloxanii (PDMS) sau tetraortoetilsilicății (TEOS) ce reacționează cu grupările hidroxil (-OH) îmbunătățind proprietățile substratului prin mărirea rezistenței la absorbția apei sau a altor compuși chimici, mărirea rezistenței mecanice a substratului și pot conferi suprafețelor tratate activități antimicrobiene/antiaderente, antibiofilm.

38

Există multe formulări pe bază de silani sau de siloxani cu nanoparticule ce au rolul atât de protecție cât și de impregnare. Majoritatea produselor de tratament pentru suprafețele minerale constau în formulări pe baza de siloxani sau fluorosiloxani cu rolul de a asigura protecția suprafețelor prin mărirea rezistenței la absorbția apei sau uleiurilor, mărirea rezistenței mecanice prin ranforsarea suprafețelor.

Brevetul CN 105130497 prezintă formulări pe baza de compuși de tip aminosiloxanici ($\text{NH}_2\text{R}-\text{Si-OR}$) și un copolimer reactiv pe baza de fluor ce împreună conferă substraturilor tratate cele trei grade de protecție, adică rezistență crescută la absorbția apei, ulei și ranforsarea suprafeței. În prezentul brevet se face referire la un amestec de compuși aminosiloxanici și un monomer pe bază de fluor ce este sintetizat în prezența de solvent pentru a obține un copolimer cu cele trei proprietăți caracteristice.

Brevetul CN 104312396 propune o formulare a unui compus pe baza de siloxan având ca grupă funcțională fluoroeteramidă în amestec cu nanoparticule de dioxid de siliciu, oxid de zinc, oxid de aluminiu, argint, dioxid de argint cu rol antibacterian, oxid de crom, oxid de zirconiu în soluție de alcool și apă. Copolimerul pe bază de fluoroeter alchil siloxan se amestecă în prezență de catalizator cu nanoparticule și poate fi aplicat pe substraturi din piatră naturală în prezență de solvent izopropanol sau etanol.

Brevetul EP 2662348B1 prezintă metoda de formare a unei pelicule pe baza de rășini poliesterice tratate cu nanoparticule de Ag cu rol de inhibare a bacteriilor de pe suprafețele de piatră naturală, fixarea nanoaprticulelor de Ag realizându-se prin utilizarea unui solvent de tip hexan care prin evaporare rapidă ajută la reticularea peliculei și astfel se realizează și fixarea nanoparticulelor de Ag.



Brevetul CN 110643251A constă în folosirea unei rășini pe bază de fluorosilicon acrilice cu agenți de cuplare metiltretoxisilan, metiltrimetoxisilan, etiltretoxisilan și care în prezență de catalizator și solvent organic formează un agent de protecție piatră decorativă cu proprietăți oleo-hidrofobe, fără a modifica aspectul permeabilitatea acesteia. Scopul acestei invenții este de a rezolva problema protecției pietrelor naturale împotriva poluării fără a modifica aspectul acestora și de a îmbunătăți proprietățile compușilor pe bază de organosilani.

In cererea de brevet CN107083092A se propune o metodă de formare a unei pelicule cu caracter hidrofob având la bază un amestec de compuși pe bază siloxani cu grupe de tip vinil, solvenți, nanoparticule de silice și un copolimer pe bază de polistiren – butadienă cu rol de formare a peliculei protectoare la nivelul substratului mineral.

Problema tehnică

Sistemele de curățare și protecție actuale sunt cele obținute, în marea majoritate, prin sinteză chimică, sunt sisteme în fază lichidă, utilizate cu preponderență în aplicații pe diverse supafețe ce necesită tratamente de întreținere, inclusiv pentru supafețele ce urmează a fi restaurate. Majoritatea sistemelor utilizate în tratamentul supafețelor minerale împotriva formării biofilmelor sau a microorganismelor sunt produse cu caracter biocid sau care împiedică dezvoltarea microorganismelor. Compușii din clasa biocidelor, folosiți în mod frecvent, în aplicațiile pentru protecția supafețelor minerale și în special în restaurări, sunt compuși cu caracter antiseptic cum ar fi detergenți (inclusiv compușii cuaternari de amoniu), fenoli și derivații săi, aldehyde, alcooli, compușii halogenăți, metale și compuși organo-metalici ai acestora [3]. Majoritatea biocizilor folosiți în tratamentul antimicrobian pentru piatră naturală 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, 4-6] folosesc solvenți și prezintă un grad mai mare de degradare comparativ cu cei anorganici [7, 8]. Sărurile compușilor cuaternari de amoniu, metalele sau compușii organo-metalici și compușii organo heterociclici sunt cele mai des aplicate în metodele de tratament pentru substraturi minerale, înregistrând o eficacitate crescută [9, 10]. Însă, aplicarea acestor substanțe biocide duce la probleme de mediu, deoarece o cantitate mare din aceste biocide ajung să fie deversate în mediul înconjurător [11-13]. Folosirea nanoparticulelor în tratamentele pentru supafețe, în diverse combinații, prezintă un interes deosebit prin caracteristicile oferite, dar nu se pot neglija nici dezavantajele existente. Sistemele de nanoparticule de Ag, sau oxid de zinc realizate în sisteme ca tetraetil-ortosilicat (TEOS) cu scopul aplicării pe supafețe de tip carbonat (calcar, travertin) nu conferă stabilitate, din cauza legăturii slabe de tip intramolecular ce se formează între compușii de tip carbonat și rețeaua de silice [5, 14].



Acste sisteme au rolul de impregnare a suprafețelor tratate. Sistemele de protecție pentru pietrele naturale, lemn, materiale compozite au la bază fie rășini acrilice, poliuretanice sau epoxi (brevet CN107083092A, EP 2662348B1) în cele mai multe cazuri pe bază de solvent ce formează pelicule la suprafața substratului tratat. Formarea unei pelicule la suprafața materialului tratat împiedică permeabilitatea, "respirabilitatea" substratului iar prezența solventului concentrat poate afecta în timp structura acestora. Sistemele comune de 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 bază siloxani sau copolimeri de tipul fluorosiloxani presupun metode costisitoare de obținere a acestora, temperaturi ridicate pentru formarea copolimerului și prezența catalizatorilor și solvenți ce pot afecta în timp, structura materialului și pot constitui un factor perturbator pentru mediul înconjurător.

Sistemele de curățare pe bază de procedee mecanice, o altă opțiune propusă, cum ar fi sablarea, utilizarea laserului sau metoda combinată au dezavantajul că sunt metode costisitoare, necesită timp pentru curățare iar în cazul metodei cu laser acesta poate fi greu de controlat, astfel încât pentru monumente, opere de artă există riscul ca suprafața să fie afectată prin cantitatea prea mare de material îndepărtată sau în cazul curățării prin procedeul laser cu toate că aceasta poate fi efectuat controlat prin variația puterii fasciculului laserului, în timp, s-a observat că suprafețele curățate, în special cele poroase, cu caracter sedimentar să fie afectate prin schimbarea culorii, pe alocuri a substratului [1, 15].

Suplimentar celor sus menționate, trebuie menționat faptul că tratamentele uzuale sunt de scurtă/medie durată și se impune repetarea frecventă a acestor tratamente, de multe ori, compușii biocizi ajungând în natură și induc probleme de mediu.

Soluția tehnică

Soluția tehnică constă în folosirea sistemelor de impregnare în fază lichidă, prin tratarea substratului cu compuși siloxanici ca agenți de cuplare sau silanizare conform (Figura 1). Compușii de silanizare (funcționalizare) cel mai adesea utilizați au structura $(RO)_3Si-C_aH_bSH$ și care formează legături covalente cu substraturile tratate prin intermediul grupelor $(RO_3)Si$ în timp ce C_aH_bSH asigură legarea covalentă a nanoparticulelor de Au, Ag sau Cu care se imobilizează prin intermediul grupelor tiolice și vor asigura activitate antimicrobiană de lungă durată (Figura 2) datorită faptului că nanoparticulele sunt imobilizate covalent și nu prin simplă prindere în masa de agent de ranforsare (Figura 3) așa cum se întâmplă în brevetele EP 2662348B1 sau CN 104312396. În celelalte brevete menționate la stadiul actual



(CN 105130497, CN 110643251A, CN107083092A), acestea aduc îmbunătățiri ce țin strict de limitarea pătrunderii apei sau a lichidelor uleioase în porii materialelor.

In general, catenele de C₈-C₂₀ au caracteristicile de detergență adecvate. Caracterul de autocurățare este de natură biomimetică, aceste catene în prezență curenților de aer, asemănător cu cilii de la nivelul căilor respiratorii sau a unor structuri aferente frunzelor, aripilor de insecte, etc., ce au rolul de a îndepărta de pe suprafață tratată microorganismele ce tind să de depună sau particulele de apă sau ulei. Astfel, acești compuși asigură curățarea eficientă a suprafețelor substraturilor minerale atât prin grupările reactive similare detergenților de tip cationic, cât și prin efectul de mișcare de tip "cili" (Figura 3).

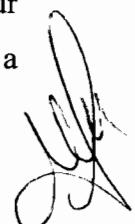
Agenții de cuplare, de tip siloxani prezintă o reactivitate mărită pentru substraturile anorganice, minerale sau de tip composit prin grupările polare de tip SiOH. Prezența compușilor de tip siloxan Si-O-Si rezultați în urma reacției de condensare dintre grupele reactive de pe suport și reactivul de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

Prezența agenților de cuplare pe suprafața materialelor de tratat asigură prin grupările reactive de tip mercapto (-SH) combinații de tip covalent (Figura 3) cu nanoparticulele de argint, aur și de cupru formând o barieră cu rol antimicrobian prin poziționarea acestora la suprafața substratului cât și în interiorul porilor [18-20]. Aceste nanoparticule vor rămâne fixate pentru o lungă perioadă de timp și prin urmare activitatea benefică este de lungă durată.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje majore:

- Tratamentul cu compuși de tip (RO)₃Si-C_aH_bSH, în care R este uzual metil sau etil iar catena C_aH_b are, uzual 8-20 atomi de C conduc la o tratare a substraturilor (piatră naturală, sticlă, cărămidă, piele, betoane, materiale compositive pe baza de beton și piatră naturală sau pe bază de rășini și praf din piatră naturală, ceramică, lemn, sticlă) având rol multiplu (de sigilare – pentru materialele poroase, hidrofobizare a acestora, de curățare a suprafețelor și rezistență la formarea biofilmelor, etc.). Este de menționat că aceasta modificare este de natură covalentă astfel încât modificarea este stabilă și de lungă durată.
- Comparativ cu brevetele enunțate mai sus prezentul brevet conferă caracter antimicrobian, antibiofilm, antialgic, antifungic și antiviral al suprafețelor tratate, iar activitatea această se menține pentru o perioadă lungă de timp. Prezența grupelor de tip tiol (SH) va permite decorarea covalentă a suprafeței în urma tratamentului cu soluția coloidală de argint, aur sau cupru (uzual, de concentrație 10 - 1000ppm depinzând de ruta de sinteză a



nanoparticulelor și substratul ce se dorește a fi tratat) motiv pentru care aceste nanoparticule nu se vor spăla în timp și activitățile induse de prezența nanoparticulelor va fi de lungă durată.

- Datorită utilizării a două modificări succesive, ambele covalente, nu se întrevăd aspecte negative de mediu.
- Sistemele de siloxani propuse pentru tratamentul suprafețelor pot fi folosite, în comparație cu alte sisteme, în amestec solvenți adecvați (în special pe bază de alcoolii). Prezența alcoolilor are rolul de asigura o evaporare mai rapidă a agentului de cuplare de pe suprafața și de a ajuta la pătrunderea în substrat permitând ca reacția de condensare să aibă loc prin formarea rețelei de condensare asigurând o ranforsare a materialului tratat și o impregnare în profunzime mai ales în fisuri și nu doar la suprafața substratului tratat;
- Sistemele propuse de prezentul brevet se pot 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:

Materialele propuse și procedeul de tratament este destinat protecției suprafețelor 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 și constă în acțiunea compușilor pe bază de silani cu grupe funcționale ce au rolul de detergență dar și rol antibacterian, antifungic, antiviral. Aceste proprietăți sunt induse de catena ce se atașează pe suprafață dar și de nanoparticulele de Cu, Au, Ag imobilizate prin intermediul grupelor SH.

Fluxul tehnologic general, în sistemul propus presupune câteva etape, aşa cum reiese din Figura 2. Dozarea componentelor va asigura atât obținerea raportului optim dintre compușii cu rol de funcționalitate cât și raportul optim folosit la aplicarea nanoparticulelor de argint, aur sau cupru. Aplicarea componentelor se va face prin imersie, prin pensulare, periere sau prin spray-ere, 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 concentrația siloxanilor, agenților de cuplare folosiți pot varia de la 25% la 100% funcție atât de vâscozitatea acestora cât și de gradul de absorbție la nivelul substratului. Se urmărește atât formarea unei pelicule cât și penetrarea în porii/fisurile de la suprafața substraturilor tratate prin care se asigură, la temperatură normală, formarea unei rețele, rezultată prin reacția de condensare a siloxanilor, care asigură consolidarea suprafeței dar și a unui strat ce conferă o acțiune antimicrobiană, antibiofilm, antifungică, antialgică sau chiar antivirală. Formarea peliculei cu compuși pe bază de silani cu grupe cationice au rolul de asigura curățarea

suprafeței induse de structura biomimetică (similară cu a cililor) dată de catena de atomi de carbon care prin mișcare au rol de îndepărțare a murdăriei și a microorganismelor. Suprafețele tratate cu agentul de cuplare (cel mai adesea sub formă de soluție alcoolică 25 – 100%) sunt fie imersate, fie se aplică cu pensula sau trafalet sau se spreiază la temperatura camerei. După tratament se lasă suprafața tratată minimum 6-8 ore până la 24 ore după care se trece la etapa următoare respectiv la aplicarea soluției apoase coloidale de Cu/Ag/Au pentru legarea covalentă a acestora. Concentrația nanoparticulelor de Ag, Au și de Cu aplicate variază, de regulă, de la 10 la 1000 ppm. Utilizarea solventului este benefică deoarece poate asigura un tratament de mai mare adâncime (scade vâscozitatea) în timp ce apa utilizată pentru aplicarea nanoparticulelor de Ag, Au sau Cu poate asigura și perfectarea reacției de hidroliză/condensare a agentului de silanizare utilizat.

În cazul acestor sisteme în funcție de natura substratului respectiv, gradul de porozitate al acestuia variază concentrația de agenți de cuplare folosiți și concentrația de nanoparticule de argint, aur și de cupru. În funcție de aceste cantități și rezultatele obținute la testele microbiologice putem estima cantitatea optimă din sistem care poate conduce la o tratare corespunzătoare a fiecărui substrat.

Exemplu de realizare – Soluții de tratament cu agenți de cuplare și nanoparticule de argint, aur sau cupru

Sistemul de tratament se aplică la temperatura camerei, prin imersie sau prin pensulare. Substratul tratat este impregnat cu agenți de silanizare și apoi lăsat să se usuce timp de 24 ore. Soluțiile folosite ca agent de silanizare pot fi orice compuși de tipul $(RO)_3Si-C_aH_b-SH$ precum: 3MPTES (3 mercaptopropiltriethoxil), 3 mercaptopropil tripropoxil, 3 mercaptopropil trietoxil, 3 mercaptopropil trioctoxil, 3 mercaptopropil trinonoxil, 3 mercaptometil trimetoxil, 3 mercaptonpentil trimetoxil, 3 mercaptonheptil trimetoxil, COAT O Sil (Tabel 1). Gruparea liberă de tip tiol ($-SH$) va permite atașarea/imobilizarea nanoparticulelor de Ag, Au sau Cu pe suprafața tratată în condiții de temperatură normală. Acești compuși au rolul de a asigura imobilizarea eficientă și de lungă durată a nanoparticulelor de argint, aur sau cupru ce vor avea rolul de a proteja antimicrobian suprafața tratată. Agentul de silanizare este folosit în concentrație de 25-100% în prezența unor solvenți, în special pe bază de alcool. Uzual, depunerea nanoparticulelor de argint, aur sau de cupru se realizează din soluție apoasă de concentrație 10-1000 ppm, nanoparticulele utilizate fiind proiectate adecvat scopului, având forme și dimensiuni diferite asigurate de rutele de sinteza. Suspensia coloidală de nanoparticule se aplică pe substratul funcționalizat cu agentul de silanizare mai sus menționat și se lasă să se adsoarbă și respectiv să se evapore solventul. Aplicarea se poate face într-o singură etapă sau se poate aplica strat cu strat pentru



creșterea conținutului de nanoparticule pe suprafață, dat fiind că prin sinteză se pot obține doar suspensii coloidale diluate. Aplicarea soluțiilor coloidale se poate realiza prin imersie, pensulare, spray-ere sau cu trafalet a soluțiilor de nanoparticule de argint, aur sau cupru. pH-ul sistemului aplicat, este, de regula neutru/slab bazic. Avantajul major al acestui mod de tratament este acela că nanoparticulele sunt puternic ancorate pe suprafață limitând eliberarea nanoparticulelor, contaminarea mediului înconjurător și asigurând un efect pe termen lung.

32



Revendicări

1. Procedeul de funcționalizare / tratament **caracterizat prin aceea că** soluțiile de tipul $(RO)_3Si-C_aH_bSH$ se aplică pe diverse substraturi cu rol de impregnare hidrofobă, consolidare de suprafață și pentru funcționalizarea acestora în vederea tratamentului cu nanoparticule. 31
2. Procedeul de funcționalizare / tratament în două etape ce se poate aplica substraturilor de tip piatră naturală, lemn, piele, ceramică, cărămidă, materiale compozite pe bază de ciment sau rășini și componente de piatră naturală, conform revendicării nr 1, **caracterizat prin aceea că** substraturile sunt tratate cu soluții de nanoparticule de Ag, Au sau Cu în vederea ancorării acestora pe suprafață, iar pentru creșterea eficienței tratamentelor, aceste etape se pot realiza în regim de aplicare strat cu strat, pe direcții perpendiculare pentru o acoperire uniformă.
3. Procedeul de funcționalizare/tratament în două etape conform revendicării 1 este **caracterizat prin aceea că** ancorarea acestor nanoparticule de Ag, Au sau Cu induce o acțiune antimicrobiană, antibiofilm, antifungică, antialgică sau antivirală iar această activitate se va menține pentru o perioadă lungă de timp ca urmare a stabilirii unei legături de tip covalent între agentul de funcționalizare și nanoparticulele de Au, Ag, Cu.
4. Procedeul de funcționalizare/tratament în două etape, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în condițiile de depunere a soluțiilor de tip tiosiloxanic precum 3MPTES (3 mercaptopropil trietoxisilan), 3 mercaptopropil tripropiloxisilan, 3 mercaptopropil trietoxisilan, 3 mercaptopropil trioctoxisilan, 3 mercaptopropil trinonoxisilan, 3 mercaptometil trimetoxisilan, 3 mercaptopenil trimetoxisilan, 3 mercaptonheptil trimetoxisilan, COAT O Sil pe substratul și tratarea acestora cu nanoparticule de Ag, Au sau Cu nu vor produce un impact de mediu negativ (sau acesta va fi foarte scăzut) datorită legării covalente a nanoparticulelor care nu va permite eliberarea/spălarea nanoparticulelor și contaminarea mediului înconjurător.
5. Procedeul de funcționalizare/tratament conform revendicării 1 este **caracterizat prin aceea că** în formula generală $(RO)_3Si-C_aH_bSH$ 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 nanoparticulele de aur, argint sau cupru atașate prin intermediul grupărilor tiol (-SH), un efect sinergic asupra activității antibiofilm, antimicrobian, antifungic și antiviral al suprafețelor tratate.



Compus siloxanici cu grupa functionala de tip tiol

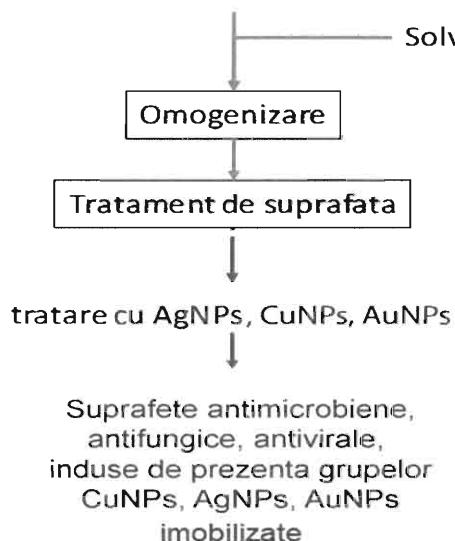


Figura 1 Schemă de tratament prin procedeul de functionalizare cu compuși siloxanici cu rol de agenți de cuplare

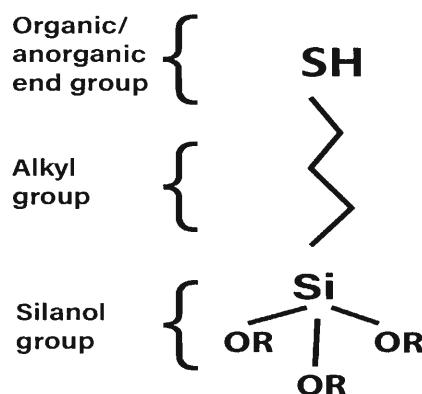


Figura 2 Exemplu agenti de cuplare cu grupari alchil cu lungime variata

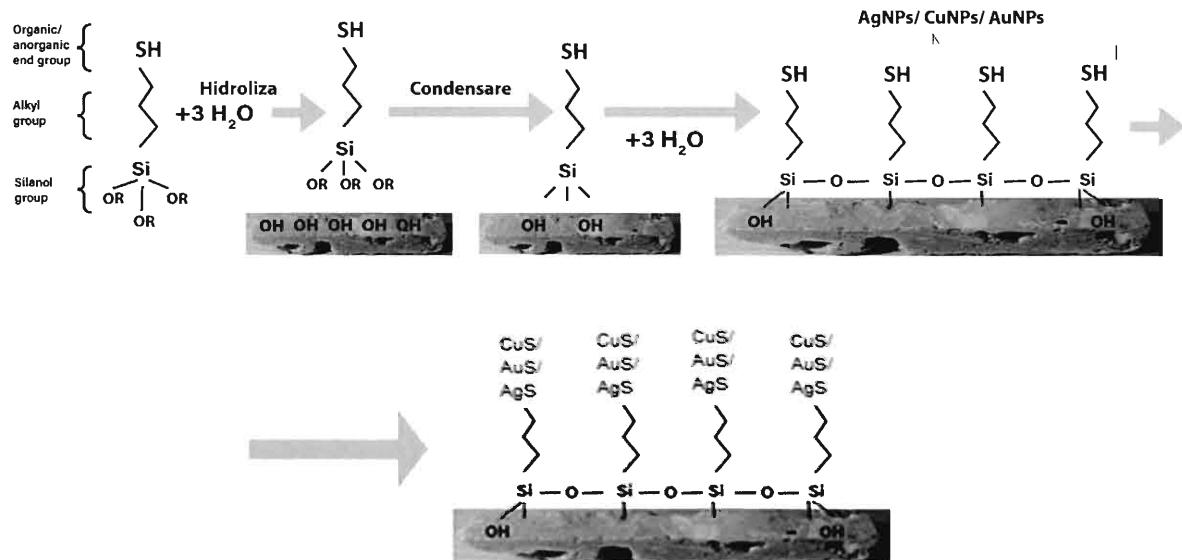


Figura 3 Suprafață din piatră naturală funcționalizată cu compuși pe bază de siloxani și decorate cu nanoparticule de argint, aur sau cupru

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

Grupa funcțională	Denumire	Formula chimică
Mercapto	3-Mercaptopropil trimetoxisilan	<p>Chemical structure of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: <chem>HS-CH2-CH2-Si(OCH3)3</chem></p>
	3- Mercaptopropil trietoxisilan	<p>Chemical structure of 3-mercaptopropyl triethoxysilane: <chem>HS-CH2-CH2-Si(OEt)3</chem></p>
	3-Mercaptopropil-metil dimetoxisilan	<p>Chemical structure of 3-mercaptopropyl-methyl dimethoxysilane: <chem>HS-CH2-CH2-Si(CH3)(OCH3)2</chem></p>
	3 Mercaptopropil trioctoxisilan	<p>Chemical structure of 3-mercaptopropyl trioctoxysilane: <chem>HS-CH2-CH2-Si(OOC8H17)3</chem></p>
	Coat O Sil T Cure	<p>Chemical structure of Coat O Sil T Cure: A branched silanol polymer with thiol end groups. It consists of a central silicon atom bonded to four hydroxyl groups, which are further bonded to methylene groups. These methylene groups are part of longer chains that terminate in thiol (-SH) groups.</p>