

(12) **PATENT**

(21) Številka prijave: **201300132**

(51) Int. Cl. (2014.01)

(22) Datum prijave: **28.05.2013**

C07C 69/00

(45) Datum objave: **31.12.2014**

(72) Izumitelj: **Škrlep Luka, Trubarjeva 5, 1234 Mengeš, SI**

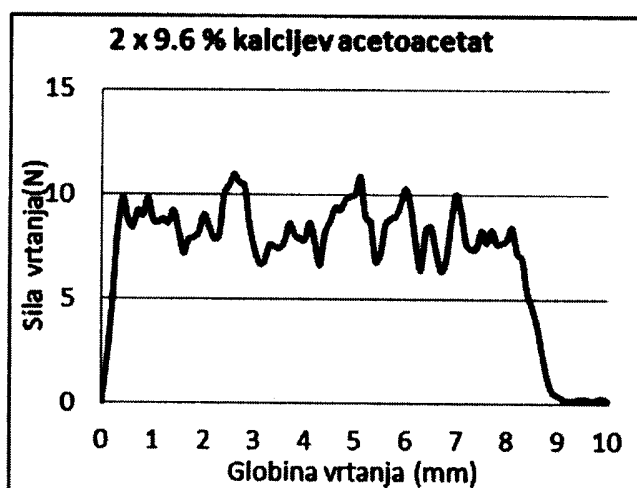
(73) Imetnik: **ZAVOD ZA GRADBENIŠTVO SLOVENIJE,
Dimičeva ulica 12, 1000 Ljubljana, SI**

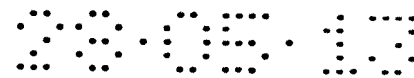
(74) Zastopnik: **Dušan Borštar, univ.dipl.inž.str., Nova ulica 11, p.p. 74, 1230 Domžale, SI**

(54) **POSTOPEK ZA PRIPRAVO RAZTOPIN KALCIJEVEGA ACETOACETATA ZA UTRJEVANJE PRETEŽNO MINERALNIH (ANORGANSKIH) GRADBENIH MATERIALOV**

(57) Pričujoči izum je s področja tehnologije materialov in restavracije in se nanaša na uporabo raztopin kalcijevega acetoacetata za tvorbo kalcijevega karbonata, Natančneje se izum nanaša na pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata in raztopina dobljena po tem postopku za utrjevanje gradbenih materialov. Bistvo postopka za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata za

utrjevanje pretežno mineralnih (anorganskih) gradbenih materialov je v tem, da se izvede sinteza raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu, etanolu ali zmesi etanola in metanola. Raztopina kalcijevega acetoacetata dobljena po tem postopku je namenjena uporabi raztopine za impregnacijo kamna s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.





Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata za utrjevanje pretežno mineralnih (anorganskih) gradbenih materialov

Področje tehnike

Pričujoči izum je s področja tehnologije materialov in restavratorstva in se nanaša na uporabo raztopin kalcijevega acetoacetata za tvorbo kalcijevega karbonata, Natančneje se izum nanaša na pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata in raztopina dobljena po tem postopku za utrjevanje gradbenih materialov.

Tehnični problem

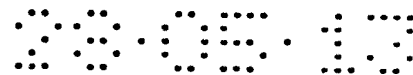
Tehnični problem, ki ga pričujoči izum rešuje je postopek priprave premaza ali materiala in sam premaz za sanacijo zgradb in objektov iz mineralnih oz. anorganskih gradbenih materialov, ki bo omogočal dolgotrajno obliko in strukturo.

Impregniranje poroznih materialov s slabo topnimi ali netopnimi snovmi največkrat poteka z uporabo topnega ali hlapenega prekursorja, ki s kemijsko pretvorbo v porah poroznega materiala tvori slabo topno ali netopno snov. Dobro topnih ali hlapnih prekursorjev za tvorbo kalcijevega karbonata je zelo malo.

Stanje tehnike

Znani so postopki impregnacije materialov s hidroksidi kovinami, katerih končni produkti so karbonati. Vodne raztopine magnezijevega, kalcijevega in barijevega hidroksida so v široki uporabi za impregnacijo papirja. Ta tehnologija ima pomanjkljivosti zaradi močne alkalnosti, ki povzroči depolimerizacijo papirja. To težavo zaobide Wei T'ovej postopek z uporabo raztopin magnezijevega metoksi metil karbonata v metanolu ali etanolu in CFC-ih. Glavna pomanjkljivost tega postopka je uporaba CFC-jev. Bookkeeper postopek uporablja disperzijo podmikronskih delcev magnezijevega oksida. Impregnacija z delci lahko poteka samo do omejene globine. Magnezijev oksid reagira z vodo do hidroksida in z ogljikovim dioksidom do karbonata.

Nanolime se uporablja tudi za utrjevanje klasičnih fresk in poroznih kamenin, kar so v članku Properties and Applications to Restoration of Frescoes, Colloidal Particles of



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ opisali avtorji M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni v reviji *Langmuir* 2001, 17, 4251-4255. Avtorji V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima so v članku *The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process*, v reviji *Journal of Cultural Heritage* 2008, 9, 294-301) opisali postopek za nanolime s katerim dosegajo majhno globina utrjevanja in sicer do nekaj milimetrov.

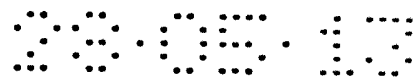
Za impregnacijo se uporabljajo tudi raztopine kalcijevih alkoksidov, kar je bilo opisano v članku *A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides*, avtorjev M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, objavljeno v reviji *Applied Organometallic Chemistry* 2008, 22, 698-704. V tem postopku je pomanjkljivost omejena topnost, visoka bazičnost in visoka občutljivost na vlago v času aplikacije.

Potek razpada acetoacetatnega iona je običajno prvega reda. Za acetoacetatni ion je razpolovni čas pri 5 °C okoli enega leta, pri 25 °C okoli 23 dni in pri 45 °C 2 dni. Acetoacetna kislina razpada približno 50-krat hitreje. (Hay, R. W.; Bond, M. A. (1967). "Kinetics of decarboxilation of acetoacetic acid". *Aust. J. Chem.* 20 (9): 1823-8.)

Hitrost tvorbe kalcijevega karbonata, je torej odvisna od temperature, pH, topila in prisotnosti različnih katalizatorjev. Prisotnost primarnih aminov močno pospeši (katalizira) hitrost razpada acetoacetatnega iona, kar je opisal E. O. Wiig v članku *Carbon Dioxide Cleavage from Acetone Dicarboxylic Acid*, v reviji *J. Phys. Chem.*, 1928, 32 (7), 961-981). Uporabni amini so npr. diaminoetan, etanolamin, anilin in drugi.

Opis rešitve tehničnega problema

Bistvo postopka za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata za utrjevanje pretežno mineralnih (anorganskih) gradbenih materialov je v tem, da se izvede sinteza raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu, etanolu ali zmesi etanola in metanola. Raztopina kalcijevega acetoacetata dobljena po tem postopku je namenjena uporabi raztopine za impregnacijo kamna s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.

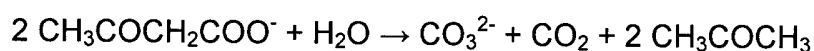


Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata za utrjevanje pretežno mineralnih (anorganskih) gradbenih materialov po izumu bo v nadaljevanju podrobneje opisan s pomočjo slik, ki kažeta:

Slika 1 - profil za degradiran peščenjak

Slika 2 - profil za utrjen degradiran peščenjak

acetoacetatni ion v prisotnosti vlage razpadajo po naslednji formuli:



Stranski produkt reakcije je aceton, ki je hlapen.

Sinteza kalcijevega acetoacetata lahko poteka na različne načine. Lahko tvori iz acetoocetne kisline in kalcijevega hidroksida, oksida, karbonata in nekaterih kalcijevih soli z zamenjavo kationa.

Raztopine kalcijevega acetoacetata se lahko tvori z raztapljanjem kalcijevega acetoacetata ali tvorbo kalcijevega acetoacetata v topilu. Koncentracijo kalcijevega acetoacetata se lahko uravnava od prenasočene ali nasičene raztopine do velikega razredčenja.

Impregnacija poroznih materialov lahko poteka pri povišanem tlaku, pri atmosferskem tlaku ali z vakuumsko impregnacijo. Kalcijev acetoacetat v raztopini dobro prodira v porozne materiale, po pretvorbi pa lahko tvorijo kalcijev karbonat. Impregnacijo lahko ponovimo večkrat. Na ta način se porozen material utrdi.

Acetoocetno kislino, za sintezo kalcijevega acetoacetata se lahko tvori tudi iz acetoacetatov(soli), s hidrolizo diketena ali 2,2,6-trimetil-1,3-dioksan-4-ona.

Izvedbeni primer 1

Za izvedbo postopka sinteze raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu, se v 150 g vode raztopi 52 g (1,3 mol) NaOH. Raztopno se ohladi na 0 °C. Ob močnem mešanju in hlajenju se počasi doda 116 g



(1 mol) ohlajenega (0 °C) metilacetoacetata. Raztopino se po mirovanju 72 ur pri sobni temperaturi, ekstrahira z etrom 3 x 10 ml in se ohladi na - 10 °C. Ob mešanju se dolije 66.4 g H₂SO₄ (96 %) v 300 g Et₂O, ki je ohlajen na - 10°C. Doda se 40 g brezvodnega Na₂SO₄, čemur sledi filtriracija Na₂SO₄·10 H₂O in presežnega Na₂SO₄. Pod znižanim tlakom se odpari Et₂O. Nastalo acetoocetno kislino se raztopi v 200 g MeOH in počasi doda v suspenzijo 37 g (0,5 mol) Ca(OH)₂ v 1000 g MeOH. Odfiltrira se oborina in filtrat, raztopina kalcijevega acetocatetata, se do uporabe hrani pri temperaturi pod 0 °C. S tem postopkom je dobljeno ca. 1200 g 7,3 % raztopine kalcijevega acetoacetata.

Izvedbeni primer 2

Za izvedbo postopka sinteze raztopine kalcijevega acetoacetata Ca(OOCCH₂COCH₃)₂ v metanolu se v 20 g CaCO₃ (0,2 mol) doda 2,5 g vode in dobro premeša. Doda se 61,3 g (0,42 mol) acetondikarboksilne kisline nakar se zmes mešali v vrteči posodi s pomočjo steklenih krogel. Pri reakciji je nastajal CO₂, ki je izhajal iz posode. Po zmanjšanju mase za izhajajoči CO₂ (8,8 g) se na posodo priklopi vakuumsko črpalko in pod znižanim tlakom (20 – 50 mBar) odpari vodo. Nato se reakcijsko zmes pod znižanim tlakom (200 mBar) segreva 8 ur – 9 ur pri temperaturi 40 °C. Nastali kalcijev acetoacetat se raztopi v 420 g MeOH, odfiltrira oborina in ohladi pod 10 °C. Dobi se 440 g 9.6 % raztopine kalcijevega acetoacetata, ki se po potrebi razreči z metanolom.

Izvedbeni primer 3

Za izvedbo sinteze kalcijevega acetoacetata Ca(OOCCH₂COCH₃)₂ v zmesi etanola in metanola 9 : 1 se izvede isti postopek kot v izvedbenem primeru 2 z razliko, da se nastali kalcijev acetoacetat raztopi v 460 g mešanice EtOH in MeOH (9 : 1 m/m), odfiltrira oborino in ohladi pod 0 °C. Dobljeno je 440 g 8,4 % raztopine kalcijevega acetoacetata.

Izvedbeni primer 4

Za utrjevanje modelne degradirane apnene malte z raztopino kalcijevega acetoacetata Ca(OOCCH₂COCH₃)₂ se pripravi modelno degradirano apneno malto iz kalcitnega agregata > 1 mm (360 g), kalcitne moke (120 g), karbonatiziranega apna

160 g), apna (40 g) in vode (180 g). Malto se vgradi v kalupe 6 x 1 x 1 cm. Po sušenju se prizmice karbonatizira v atmosferi 1 % CO₂ do konstantne mase. Prizmice se 1 x ali 2 x v razmaku 24 ur utrdi z raztopino kalcijevega acetoacetata (9,6 %) v metanolu, skupno 0,5 ml na ml malte. Primerjalno se pripravi tudi prizmice iz nedegradirane malte, kalcitni agregat > 1 mm (180 g), kalcitna moka (60 g), apno (80 g) in voda (80 g), karbonatizirane v atmosferi 1 % CO₂ do konstantne mase.

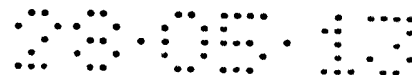
Upogibne trdnosti nedegradirane malte, degradirane malte in utrjene degradirane malte so podane v tabeli 1.

Tabela 1:

Prizmice iz malte	Relativna vlaga RH (%)	Upogibna trdnost (MPa)		
		23 °C	30 °C	40 °C
Nedegradirane	50	1,38	-	-
Degradirane	50	0,45	-	-
Konsolidirane po 3 dneh pri 23°C, RH = 50 %	50	1,25	-	-
Degradirane, konsolidirane in starane različno dolgo pri različnih temperaturah in vlagi	0	1,00	-	-
	11	0,95	-	1,23
	33	1,02	-	-
	43	1,08	1,24	1,42
	55	1,21	-	-
	65	1,36	1,37	1,52
	75	1,44	-	-
	86	1,59	1,55	1,46
	94	2,10	1,81	1,74
	98	3,07	2,43	2,10
	100	-	2,55	2,38

Izvedbeni primer 5

Priprava postopka za utrjevanje modelne degradirane apnene malte z raztopino



kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ in dodatkom etilendiamina kot katalizatorja poteka tako, da se prizmice iz degradirane malte iz izvedbenega primera 5 dvakrat v razmaku 24 ur utrdi z raztopino kalcijevega acetoacetata (9,6 %) v metanolu z dodatkom 0,05 % (na kalcijev acetoacetat) etilendiamina (skupno 0,5 ml na ml malte).

Upogibne trdnosti konsolidirane degradirane malte so podane v tabeli 2.

Tabela 2:

Prizmice iz malte	Upogibna trdnost(MPa)			
	Relativna vlaga RH (%)			
	43 %	65 %	86 %	98 %
Degradirane, utrjene in starane 25 dni pri 23 °C in različni vlagi	1,97	2,12	2,22	2,32

Izvedbeni primer 6

Postopek za utrjevanje peščenjaka (Strtenica) z raztopino kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ se izvede tako, da se naravno degradiran peščenjak dvakrat v razmaku 24 ur utrdi z raztopino kalcijevega acetoacetata (9,6 %) v metanolu, skupno 0,4 ml na ml peščenjaka. Učinkovitost utrjevanja se izmeri z vrtno metodo DRMS, ki meri silo vrtnja v odvisnosti od globine vrtnja pri konstantni hitrosti prodiranja (50 mm/min) in konstantem številu obratov (200/min) svedra ($\varnothing = 5$ mm). Profil za degradiran peščenjak je podan na sliki 1 in za utrjen degradiran peščenjak na sliki 2.

Izvedbeni primer 7

Priprava raztopine za utrjevanje freske poteka tako, da se raztopino kalcijevega acetoacetata (4,8 %) v etanolu/metanolu 9 : 1 m/m uporabi za impregnacijo klasične freske. Strukturo površine freske oz. barvni sloj se s tem utrdi.

Patentni zahtevki

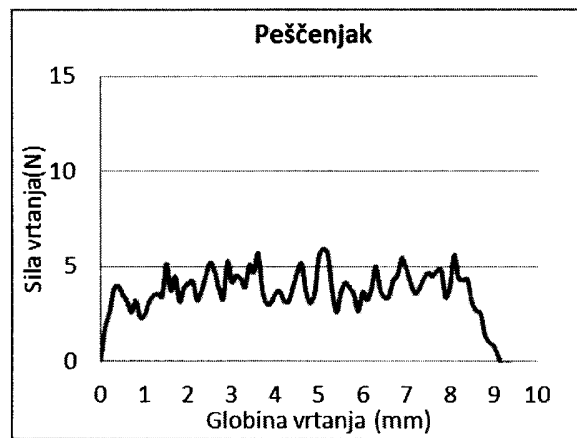
1. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata za utrjevanje pretežno mineralnih (anorganskih) gradbenih materialov, ki je značilen po tem, da se izvede sinteza raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu, etanolu ali zmesi etanola in metanola.
2. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 1, ki je značilen po tem, da se sinteza raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu izvede tako, da se v 150 g vode raztopi 52 g (1,3 mol) NaOH; da se to raztopno ohladi na 0 °C; da se ob močnem mešanju in hlajenju počasi doda 116 g (1 mol) ohlajenega (0 °C) metilacetoacetata; da se raztopino po mirovanju 72 ur pri sobni temperaturi, ekstrahira z etrom 3 x 10 ml in se ohladi na - 10 °C; da se ob mešanju dolije 66,4 g H_2SO_4 (96 %) v 300 g Et_2O , ki je ohlajen na - 10°C; da se doda 40 g brezvodnega Na_2SO_4 , čemur sledi filtracija $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ in presežnega Na_2SO_4 ; da se pod nižanim tlakom odpari Et_2O ; da se nastalo acetoocetno kislino raztopi v 200 g MeOH in počasi doda v suspenzijo 37 g (0,5 mol) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000 g MeOH; da se odfiltrira oborina in filtrat, raztopina kalcijevega acetocatetata; da je dobljeno ca. 1200 g 7,3 % raztopine kalcijevega acetoacetata, ki se do uporabe hrani pri temperaturi pod 0 °C.
3. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 1, ki je značilen po tem, da se za sintezo raztopine kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ v metanolu v 20 g CaCO_3 (0,2 mol) doda 2,5 g vode in dobro premeša; da se doda 61,3 g (0,42 mol) acetondikarboksilne kisline nakar se zmes meša v vrteči posodi s pomočjo steklenih krogel; da pri reakciji nastaja CO_2 , ki izhaja iz posode; da se po zmanjšanju mase za izhajajoči CO_2 (8,8 g) na posodo priklupi vakuumsko črpalko in pod nižanim tlakom (20 – 50 mBar) odpari vodo; da se nato reakcijsko zmes pod nižanim tlakom (200 mBar) segreva 8 ur – 9 ur pri temperaturi 40 °C; da se nastali kalcijev acetoacetat raztopi v 420 g MeOH, odfiltrira oborina in ohladi pod 10 °C; da se dobi 440 g 9.6 % raztopine kalcijevega acetoacetata, ki se po potrebi razredči

z metanolom.

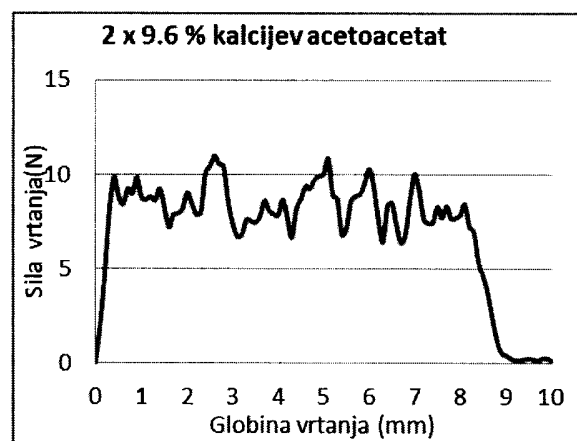
4. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 3, ki je značilen po tem, da se nastali kalcijev acetoacetat raztopi v 460 g mešanice EtOH in MeOH (9 : 1 m/m), odfiltrira oborino in ohladi pod 0 °C; da je dobljeno 440 g 8,4 % raztopine kalcijevega acetoacetata.
5. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 1, ki je značilen po tem, da se za impregnacijo z raztopino kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ pripravi modelno degradirano apneno malto iz kalcitnega agregata > 1 mm (360 g), kalcitne moke (120 g), karbonatiziranega apna 160 g), apna (40 g) in vode (180 g); da se malto vgradi v kalupe 6 x 1 x 1 cm; da se po sušenju prizmice karbonatizira v atmosferi 1 % CO_2 do konstantne mase; da se prizmice 1 x ali 2 x v razmaku 24 ur utrdi z raztopino kalcijevega acetoacetata (9,6 %) v metanolu, skupno 0,5 ml na ml malte.
6. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 5, ki je značilen po tem, da se pripravi tudi prizmice iz nedegradirane malte, kalcitni agregat > 1 mm (180 g), kalcitna moka (60 g), apno (80 g) in voda (80 g), karbonatizirane v atmosferi 1 % CO_2 do konstantne mase.
7. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 1, ki je značilen po tem, da se z raztopino kalcijevega acetoacetata $\text{Ca}(\text{OOCCH}_2\text{COCH}_3)_2$ in dodatkom etilendiamina kot katalizatorja tretira, da prizmice iz degradirane malte iz izvedbenega primera 5 dvakrat v razmaku 24 ur utrdi z raztopino kalcijevega acetoacetata (9,6 %) v metanolu z dodatkom 0,05 % (na kalcijev acetoacetat) etilendiamina (skupno 0,5 ml na ml malte).
8. Postopek za pripravo raztopin kalcijevega acetoacetata po zahtevku 1, ki je značilen po tem, da se pripravi raztopino za utrjevanje freske poteka tako, da se raztopino kalcijevega acetoacetata (4,8 %) v etanolu/metanolu 9 : 1 m/m uporabi za impregnacijo klasične freske.
9. Raztopina kalcijevega acetoacetata pripravljena po postopku po kateremkoli

od zahtevkov od zahtevkov od 1 do 8, značilna po tem, da je namenjena impregnaciji kamna s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.

10. Uporaba raztopine kalcijevega acetoacetata po zahtevku 9 za impregnacijo kamna s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.
11. Uporaba raztopine kalcijevega acetoacetata po zahtevku 9 za impregnacijo malt s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.
12. Uporaba raztopine kalcijevega acetoacetata po zahtevku 9 za impregnacijo ometov s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.
13. Uporaba raztopine kalcijevega acetoacetata po zahtevku 9 za impregnacijo betona s kalcijevim karbonatom z namenom utrjevanja.
14. Uporaba raztopine kalcijevega acetoacetata po zahtevku 9 za utrjevanje barvnih slojev s kalcijevim karbonatom.



Slika 1



Slika 2