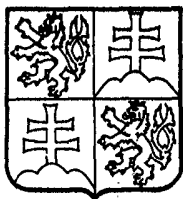


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

**POPIS VYNÁLEZU
K PATENTU**

W
270 584

(21) PV 2587-88.G
(22) Přihlášeno 15 04 88
(30) Právo přednosti od 16 04 87 DE
(P 37 12 967.8)

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 41/46

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 25 06 91

(72) Autor vynálezu RABE JÜRGEN WALTER, ASCHAFFENBURG (DE)

(73) Majitel patentu RABE JÜRGEN WALTER, ASCHAFFENBURG (DE)

(54) Směs pro ochranu, sanování a restaurování kamenných staveb.

(57) Podstata řešení spočívá v tom, že ochrana, sanování nebo restaurování kamenných staveb se provádí směsí, která se skládá z roztoku alifatického isokyanátu s alespoň jedním vůči isokyanátu inertním rozpouštědlem. Směs může obsahovat minerální podíly, např. písek. Jako organické rozpouštědlo jsou použity látky vybrané ze skupiny zahrnující xylen, methylisobutylketon, solventnaftu, toluen, ethylacetát, aceton a methoxypropylacetát nebo jejich směsi.

Vynález se týká směsi pro ochranu, sanování a restaurování kamenných staveb, pomníků a podobných objektů.

Kamenné stavby, pomníky a podobné objekty, které jsou nadále pro jednoduchost označovány jako kamenné stavby, jsou v průběhu let vystaveny stálému působení atmosferických vlivů. V ovzduší obsažené škodlivé látky, jako oxid uhličitý, oxid uhelnatý, oxid siřičitý a oxidy dusíku působí stále spolu s vlhkostí pocházející z deště a z mlhy na povrch staveb, špína se trvale ukládá v pórech a spolu s produkty látkové výměny mikroorganismů rozrušují kámen staveb a tak ovlivňují pomalejší nebo rychlejší rozrušování staveb podle druhu použitého kamene. To vede v průběhu let ke stále pokračujícímu rozrušování staveb.

Obzvláště v případě historických staveb, pomníků a podobných objektů je tento stálý proces rozrušování mimořádně nepříjemný, jelikož se jím ztrácejí navždy nenahraditelné hodnoty.

Bylo již vynaloženo velké úsilí zastavit tento proces rozrušování staveb a sanovat již vzniklé škody.

K dosažení tohoto cíle se kamenné materiály ošetřují roztoky esterů kyseliny křemičité. Kamení se tedy tak dodává část jeho přirozeného pojidla. Tyto známé způsoby založené na použití esterů kyseliny křemičité jsou proto pro vápnem pojené materiály jen omezeně použitelné. Nadto je dalším nedostatkem těchto způsobů skutečnost, že se póry v kamenném materiálu ve velké míře uzavírají, takže je přirozené dýchání kamenného materiálu po tekovém ošetření nepříznivě ovlivněno.

Se zřetelem na tento známý stav techniky je tedy úkolem vynálezu vyvinout novou směs pro ochranu, sanování a restaurování kamenných staveb, pomníků a podobných objektů, která by byla použitelná pro všechny kamenné materiály a především by uchovávala kapilární prostory v kamenném materiálu.

Toho bylo dosaženo a výše uvedené nedostatky byly odstraněny směsí pro ochranu, sanování a restaurování kamenných staveb podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že se skládá z roztoku tvořeného alifatickým isokyanátem v hmotnostní koncentraci 1 až 70 % a alespoň jedním vůči isokyanátu inertním organickým rozpouštědlem o hmotnostní koncentraci 99 až 30 %.

Směs s výhodou obsahuje minerální podíly, např. písek.

Jako organické rozpouštědlo obsahuje s výhodou látky vybrané ze skupiny zahrnující xylen, methylisobutylketon, solventnaftu, toluen, ethylacetát, aceton a methoxypropylacetát nebo jejich směsi.

Podle vynálezu se stavba ošetřuje roztokem, který sestává z alifatického isokyanátu a z jednoho nebo z několika organických rozpouštědel, načež se isokyanát působením vlhkosti vytvrzuje.

V úvahu přicházející isokyanát je s výhodou polyisokyanátový předpolymer, který je obchodně dostupný například pod označením Dasmodur E. Takový polyisokyanátový předpolymer má reaktivní isokyanátové skupiny, které mohou reagovat se vzdušnou vlhkostí a vytvářet přitom polymery. Obsah reaktivních NCO-skupin je s výhodou 8,5 a ekvivalentová hmotnost je s výhodou v oboru 500. Připomíná se však, že je možno použít i jiných polyisokyanátových předpolymerů při způsobu podle vynálezu, které po nanesení do struktury kamene polymerují a tím se vytvrzují.

Používaná rozpouštědla mají být se zřetelem na polyisokyanátový předpolymer inertními rozpouštědly. Tomuto požadavku vyhovují četná rozpouštědla. Výhodná rozpouštědla se volí podle hledisek jako jsou například nízká toxicita, snášitelnost, dobré rozpouštěcí vlastnosti, dobré smáčení kamenného materiálu. Jakožto výhodná rozpouštědla se uvádějí xylen, methylisobutylketon, solventnafta, toluen, ethylacetát, isobutylacetát, aceton a methoxypropylacetát.

Pro ošetřování alifatickým isokyanátem se mohou samozřejmě také používat směsi rozpouštědel.

Jakožto výhodné směsi rozpouštědel se příkladně uvádějí:

- 1) 30 hmotnostních dílů xylenu, 100 hmotnostních dílů methylisobutylketonu.
- 2) 250 hmotnostních dílů isobutylacetátu, 180 hmotnostních dílů xylenu, 350 hmotnostních dílů solventnafty.
- 3) 250 hmotnostních dílů methylisobutylketonu, 180 hmotnostních dílů xylenu, 350 hmotnostních dílů solventnafty.
- 4) 30 hmotnostních dílů xylenu, 80 hmotnostních dílů acetonu, 80 hmotnostních dílů isobutylacetátu.
- 5) 100 hmotnostních dílů ethylacetátu, 70 hmotnostních dílů toluenu, 30 hmotnostních dílů acetonu.
- 6) 100 hmotnostních dílů toluenu, 30 hmotnostních dílů acetonu, 30 hmotnostních dílů methoxypropylacetátu.

Způsob podle vynálezu pro ošetřování staveb se může rozdělit na způsoby, které jsou určeny výhradně na ochranu nepoškozených staveb, dále na způsoby sanování již poškozených staveb a na způsoby restaurování silně poškozených staveb.

V souhlasu s tímto jemnějším rozdělením zahrnuje způsob podle vynálezu tak zvanou hydrofobaci staveb, při kterém se stavby povrchově hydrofobují nanášením roztoku 1 až 10 hmotnostních dílů alifatického isokyanátu a 99 až 90 hmotnostních dílů s isokyanátem inertního rozpouštědla nebo s isokyanátem inertní směsi rozpouštědel. Při tomto ošetření proniká roztok isokyanátu několik milimetrů do kamenného materiálu. Rozpouštědlo se odpaří a isokyanát reaguje s vlhkostí za vytvoření polymerního filmu, který povlékne povrch kamene a celého kapilárního systému, totiž stěn kapilár do uvedené hloubky. Kapiláry samotné zůstanou při tom otevřeny a tak zůstává ve velké míře zachována schopnost kamenného materiálu propouštět páru.

Tímto způsobem se dosáhne hydrofobace povrchu, která působí, že kámen odpuzuje vodu. Déšť a s ním zanášená špína od kamene tedy odperlují a samotná špína se na kámen neukládá. Tím se také nevytváří životní prostředí pro mikroorganismy, které působí svými produkty látkové výměny první narušení kamene a předpoklady pro další pronikání vlhkosti a další pronikání špíny a zprostředkovávají narušování škodlivými látkami obsaženými v ovzduší.

Pro hydrofobování potřebná koncentrace isokyanátu v rozpouštědle závisí na rozsahu kapilárního systému kamenného materiálu. Zcela hrubá struktura kamene vyžaduje podstatně vyšší podíl isokyanátu v roztoku než jemná kapilární struktura. Koncentrace roztoku se proto účelně určuje empirickými pokusy.

K sanování již narušených staveb se při způsobu podle vynálezu nanáší roztok obsahující 3 až 15 % hmotnostních alifatického isokyanátu a 97 až 85 % hmotnostních s isokyanátem inertního rozpouštědla nebo k isokyanátu inertní směsi rozpouštědel. Tento roztok proniká do pórů, povléká stěny kapilár polymerním filmem a zpevňuje tak již narušenou strukturu kamene. Kapiláry samotné však zůstávají nedotčeny a umožňují další difúzi vlhkosti kamene.

Při ošetření způsobem podle vynálezu nevzniká žádná uzavřená povrchová vrstva a také nedochází k žádné chemické reakci se samotným materiálem kamene. Nedochází k vytvoření krusty. Ke zpevnění při způsobu podle vynálezu dochází toliko proniknutím do kapilár a povlečením stěn kapilár polymerním filmem, takže se při provádění způsobu podle vynálezu nemusí vůbec dbát na druh kamene a na rozdíl od známých způsobů ze stavu techniky, založených na použití esteru kyseliny křemičité, nepředstavuje druh kamene pro způsob podle vynálezu žádné omezení.

Restaurování silně poškozených staveb se způsobem podle vynálezu provádí nanášením tvarovatelné hmoty, sestávající z roztoku obsahujícího 3 až 70 % hmotnostních alifatického isokyanátu a 97 až 30 % hmotnostních k němu inertního rozpouštědla nebo k němu inertní směsi rozpouštědel, a z minerálních podílů. Výhodný obor koncentrace je 8 až 30 % hmotnostních isokyanátů a 92 až 70 % hmotnostních rozpouštědlové směsi.

Z takto nanášené tvarovatelné hmoty nahrazující kámen se rozpouštědlo odpaří a zbylý isokyanát se vytvrzuje za vlivu přítomné vlhkosti a vytvrzená hmota pak nahrazuje již ztracenou kamennou hmotu, přičemž se dbá vhodnou volbou tvarovatelné hmoty se zřetelem na minerální podíly na dosahování stejného vzhledu jako měly nahrazované části kamene.

Pro nanášení roztoků se při způsobu podle vynálezu může používat o sobě známých technik. Hydrofobování se účinně provádí nastříkáním, nanášením štětcem nebo poléváním. Pro obnovování již poškozených objektů přichází v úvahu napouštění v roztoku, nebo v případech, kdy to ošetřovaný předmět nedovoluje pro svoji velikost, opakované nanášení štětcem nebo nastříkáním nebo poléváním.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují. Zároveň se porovnávají vzorky kamene ošetřené způsobem podle vynálezu s neošetřenými vzorky a zkoušejí se jejich vlastnosti.

Příklad 1

Zkoušky mechanického lámání

Pro zkoušky lámání se z měkkého lomového vápence Sósokuter vyřezají hranolky 4 x 4 x 16 cm. Zkušební tělíska se nasatí nasáním z vrstvy rozpouštědla v důsledku kapilární aktivity a po ošetření se zkoušejí ve srovnání s neošetřenými vzorky. Získány tyto výsledky:

Zkouška lomového kamene Sósokuter

Neošetřený vzorek Ošetřeno roztokem polyisokyanátového předpolymeru ve směsi 50 % hmotnostních xylenu a 50 % hmotnostních methylisobutylketonu

Koncentrace roztoku
v procentech hmotnostních

Vzrůst v procentech

σ 8,1 σ 32,5

10

σ 30,2 σ 47,6 σ 273 σ 46

Lomový kámen z povrchové vrstvy kamenolomu Sósokuter

Neošetřený vzorek Ošetřeno roztokem polyisokyanátového předpolymeru

Koncentrace roztoku
v procentech hmotnostních

Vzrůst v procentech

σ 8,0 σ 30

10

σ 30 σ 48 σ 300 σ 60

σ tuhost v tahu při ohybu MPa

σ mez pevnosti v tlaku MPa

Příklad 2

Böhmová zkouška odolnosti proti opotřebení oděrem zvětralého lomového měkkého vápence

Přířezy lomového kamene se na povrchu napustí 12 % roztokem polyisokyanátového předpolymeru ve směsi 50 % hmotnostních xylenu a 50 % hmotnostních methylisobutylketonu, přičemž se roztok působením kapilární aktivity natáhne do kamene.

Takto ošetřené vzorky kamene se spolu s neošetřenými vzorky kamene podrobí Böhmově zkoušce odolnosti proti opotřebení oděrem. Získány tyto výsledky:

	Před zkouškou		Po zkoušce		Rozdíl		Vzrůst
	Hmotnost g	Tloušťka mm	Hmotnost g	Tloušťka mm	Hmotnost g	Tloušťka mm	%
neošetřeno	382,7	41,3	285,8	31,2	96,9	10,1	35
ošetřeno	332,4	40,6	275,8	34,0	56,6	6,6	

Příklad 3

Zkouška difúze páry lomového měkkého vápence Sósuter

Při zkoušce se stanovuje vázání vlhkosti ze vzduchu chloridem vápenatým, přičemž vzduch difunduje kotoučovitými vzorky o průměru 7 cm. Koncentrace pro úpravu vzorků používaného roztoku polyisokyanátového předpolymeru ve směsi 50 % hmotnostních xylenu a 50 % hmotnostních methylisobutylketonu je 15 % hmotnostních. Kotoučky lomového kamene nasály roztok v důsledku kapilární aktivity. Získány tyto výsledky:

	Parametr		Vzrůst hmotnosti množství chloridu vápenatého g	Pokles difúze páry %
	doba h	tloušťka cm		
neošetřeno	984	2,20	19,5	18,5
ošetřeno	984	2,23	15,9	

Příklad 4

Zkoušení odolnosti proti působení mrazu

Z lomového měkkého vápence Sósuter zhotoveny hranolky 4 x 4 x 16 cm a pro zkoušky materiálu nahrazujícího kámen zhotoveny podobné zkušební hranolky. Pro ošetření použitý roztok polyisokyanátového předpolymeru ve směsi 50 % hmotnostních xylenu a 50 % hmotnostních methylisobutylketonu byl 12 % a zkušební hranolky ho nasály z roztoku působením kapilární aktivity.

Provádění zkoušky:

Zkoušen počet cyklů mezi zmrazením na -20°C a roztáním při teplotě $+20^{\circ}\text{C}$ vody. Porovnán počet cyklů, který zkušební vzorek vydržel bez poškození.

Vzrůst odolnosti proti působení mrazu měkkého vápence Sósuter při ošetření způsobem podle vynálezu je 60 %.

Příklad 5

Zkouška přijímání vody

Vždy 5 stejně velkých přiříznutých kousků pískovce z Ihrle a pískovce z Udelfanger se podrobuje zkoušce uložení do vody v neošetřeném stavu a po napuštění podle vynálezu hmotnostně 6 % roztokem polyisokyanátového předpolymeru ve směsi 50 % hmotnostních xylenu a 50 % hmotnostních methylisobutylketonu. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Pískovec z naleziště Ihrler (neošetřený)

Vzorek číslo	Hmotnost (g) Uložení do vody (dny)				po uschnutí	Rozměry (mm)		
	5	6	7	8		délka	výška	šířka
1	314,33	314,40	314,54	314,54	294,10	52	52	52
2	312,63	312,73	312,82	312,82	292,05	52	52	51
3	310,98	311,09	311,22	311,22	290,73	51	51	52
4	310,17	310,33	310,39	310,39	289,51	51	51	52
5	309,47	309,66	309,78	309,78	289,58	51	51	52

Vzorek číslo	Hmotnost g			Surová hustota kg/dm ³	Příjem vody	
	suchý	nasy- cený vodou	příjem vody W _a		% hmot.	% objem.
1	294,10	314,54	20,44	2,09	6,95	14,54
2	292,05	312,82	20,77	2,12	7,11	15,06
3	290,73	311,22	20,49	2,15	7,05	15,15
4	289,51	310,39	20,88	2,14	7,21	15,44
5	289,58	309,78	20,20	2,14	6,98	14,94

střední hodnota: 7,06 15,02

Pískovec z naleziště Ihrler (napuštěný roztokem podle vynálezu)

Vzorec číslo	Hmotnost (g) Uložení do vody (dny)				po uschnutí	Rozměry (mm)		
	5	6	7	8		délka	výška	šířka
1a	297,49	297,67	297,86	297,86	292,88	52	51	51
2a	297,65	297,84	298,02	298,02	292,93	52	51	51
3a	297,04	297,18	297,31	297,31	292,72	52	51	51
4a	293,58	293,70	293,84	293,85	289,40	52	51	50
5a	292,39	292,54	292,66	292,66	288,14	52	51	50

Vzorek číslo	Hmotnost g			Surová hustota kg/dm ³	Příjem vody	
	suchý	nasy- cený vodou	příjem vody W _a		% hmot.	% objem.
1a	292,88	297,86	4,98	2,17	1,70	3,68
2a	292,93	298,02	5,09	2,17	1,74	3,76
3a	292,72	297,31	4,59	2,16	1,57	3,39
4a	289,46	293,85	4,45	2,18	1,54	3,36
5a	288,14	292,66	4,52	2,17	1,57	3,41

střední hodnota: 1,62 3,52

Pískovec z naleziště Udelfanger (neošetřený)

Vzorek číslo	Hmotnost (g)				po uschnutí	Rozměry (mm)		
	Uložení do vody (dny)					délka	výška	šířka
	5	6	7	8				
1	277,61	277,90	278,07	278,07	256,11	51	51	50
2	277,37	277,60	277,77	277,77	256,47	51	51	50
3	281,17	281,41	281,66	281,66	261,53	51	51	50
4	274,53	274,85	275,05	275,05	251,95	51	51	50
5	269,33	269,61	269,81	269,81	245,43	51	51	50

Vzorek číslo	suchý	Hmotnost g		Surová hustota kg/dm ³	Příjem vody	
		nasy- cený vodou	příjem vody W _a		% hmot.	% objem.
1	256,11	278,07	21,96	1,97	8,57	16,87
2	256,47	277,77	21,30	1,97	8,31	16,38
3	261,53	281,66	20,13	2,01	7,70	15,48
4	251,95	275,05	23,10	1,94	9,17	17,76
5	245,43	269,81	24,38	1,89	9,93	18,75
střední hodnota:					8,74	17,05

Pískovec z naleziště Ihrler (napuštěný roztokem podle vynálezu)

Vzorek číslo	Hmotnost (g)				po uschnutí	Rozměry (mm)		
	Uložení do vody (dny)					délka	šířka	výška
	5	6	7	8				
1a	270,09	270,49	270,85	271,10	267,12	50	50	51
2a	248,19	248,95	249,61	250,47	243,10	50	50	51
3a	251,81	252,38	252,80	253,20	248,26	50	50	51
4a	250,56	250,92	251,14	251,50	247,89	50	50	51
5a	250,01	250,80	251,38	252,08	245,25	50	50	51

Vzorek číslo	suchý	Hmotnost g		Surová hustota kg/dm ³	Příjem vody	
		nasy- cený vodou	příjem vody W _a		% hmot.	% objem.
1a	267,12	271,10	3,98	2,10	1,49	3,12
2a	243,10	250,47	7,37	1,91	3,03	5,78
3a	248,26	253,20	4,94	1,95	1,99	3,87
4a	247,89	251,50	3,61	1,94	1,46	2,83
5a	245,25	252,00	6,75	1,92	2,75	5,29
střední hodnota:					2,14	4,18

Příklad 6

Modifikovaná zkouška krystalizace podle Quervaina

Používá se stejných zkušebních tělísek z pískovce z naleziště Udelfanger jako podle příkladu 5 (5 kusů neošetřeno a 5 kusů ošetřeno roztokem podle vynálezu jako podle příkladu 5). Tělíška se podrobí zkoušce krystalizace podle Quervaina za použití 10 % roztoku síranu sodného.

Po 10 cyklech se u neošetřených zkušebních vzorků zjistilo odlučování písku, zatímco ošetřené vzorky i po 20 cyklech nevykazovaly ještě žádné změny.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Směs pro ochranu, sanování a restaurování kamenných staveb, vyznačená tím, že se skládá z roztoku tvořeného alifatickým isokyanátem v hmotnostní koncentraci 1 až 70 % a alespoň jedním vůči isokyanátu inertním organickým rozpouštědlem o hmotnostní koncentraci 99 až 30 %.
2. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje minerální podíly, např. písek.
3. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že jako organické rozpouštědlo obsahuje látky vybrané ze skupiny zahrnující xylen, methylisobutylketon, solventnaftu, toluen, ethylacetát, aceton a methoxypropylacetát nebo jejich směsi.