

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C04B 41/48	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 07982 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Oktober 1988 (20.10.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE88/00226 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 1988 (12.04.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 12 967.8 (32) Prioritätsdatum: 16. April 1987 (16.04.87) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: RABE, Jürgen, Walter [DE/DE]; Bessenbacher Weg 70, D-8750 Aschaffenburg (DE). (74) Anwälte: BECKER, Thomas, U. usw.; Eisenhüttenstraße 2, D-4030 Ratingen 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, FI, JP, SU.		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PROTECTION, RECONSTITUTION AND RESTORATION OF STONE BUILDINGS, MONUMENTS AND SIMILAR (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHUTZ, ZUR SANIERUNG UND RESTAURIERUNG VON STEINEREN BAUWERKEN, DENKMÄLERN UND DERGLEICHEN (57) Abstract According to a process for protection, reconstruction and restoration of stone buildings, the building is treated with a solution composed of an aliphatic isocyanate and one or more organic solvents inert to the isocyanate, and the isocyanate is then hardened in the presence of moisture. The means for carrying out the process consists of a solution of aliphatic isocyanate in one or more organic solvents inert to the isocyanate. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz, zur Sanierung oder Restaurierung von steinernen Bauwerken, bei dem das Bauwerk mit einer Lösung behandelt wird, die aus einem aliphatischen Isocyanat und einem oder mehreren damit inerten organischen Lösungsmitteln besteht und dann das Isocyanat unter der Einwirkung von Feuchtigkeit ausgehärtet wird. Die Erfindung betrifft weiterhin die Mittel zur Durchführung des Verfahrens aus einer Lösung aus aliphatischem Isocyanat in einem oder mehreren damit inerten organischen Lösungsmitteln.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 -

Verfahren zum Schutz, zur Sanierung und Restaurierung von steinernen Bauwerken, Denkmälern und dergleichen

Steinerne Bauwerke, Denkmäler und dergleichen, nachfolgend der Einfachheit halber als Bauwerke bezeichnet, sind über die Jahre hin einer ständigen Einwirkung der Atmosphäre unterworfen. Die in der Atmosphäre enthaltenen Schadstoffe, wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Stickoxide usw. wirken zusammen mit der durch Regen und Nebel aufgebrachten Feuchtigkeit ständig auf die Oberfläche der Bauwerke ein, Schmutz wird in den Poren abgelagert und zusammen mit den von Mikroorganismen erzeugten Stoffwechselprodukten wird das Steingefüge der Bauwerke

- 2 -

zerstört und so je nach Art des im Bauwerk verwendeten Steinmaterials ein mehr oder weniger schneller Abtrag bewirkt.

Dies führt im Laufe der Jahre zu einer ständig fortschreitenden Zerstörung des Bauwerkes.

Insbesondere bei historischen Bauwerken, Denkmälern und dergleichen erweist sich dieser ständige Zerstörungsprozeß als außerordentlich unangenehm, weil dadurch unersetzbare Werte immer verloren gehen.

Man hat bereits große Anstrengungen gemacht, um diesem Zerstörungsprozeß Einhalt zu gebieten und um weiterhin die bereits entstandenen Schäden zu sanieren.

Hierzu behandelt man Steinmaterialien mit Lösungen von Kieselsäureester. Man führt also dem Stein einen Teil seiner natürlichen Bindemittel wieder zu.

Dieses bekannte Kieselsäureester-Verfahren ist indessen für kalkgebundene Materialien nur in eingeschränktem Umfange anwendbar.

Darüber hinaus ist ein weiterer Nachteil darin zu sehen, daß die in dem Steinmaterial vorhandenen Poren weitgehend verschlossen werden, so daß die natürliche Atmung des Steinmaterials nach der Behandlung beeinträchtigt wird.

Ausgehend von diesem bekannten Stand der Technik ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zum Schutz, zur Sanierung und zur Restaurierung von steinernen Bauwerken, Denkmälern und dergleichen zu schaffen, welches für alle Steinmaterialien anwend-

- 3 -

bar ist und welches vor allem das im Steinmaterial vorhandene Kapillargefüge beibehält.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß mit einem Verfahren der vorstehend definierten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bauwerk mit einer Lösung behandelt wird, die aus einem aliphatischen Isocyanat und einem oder mehreren damit inerten organischen Lösungsmitteln besteht und dann das Isocyanat unter der Einwirkung von Feuchtigkeit aushärtet.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommende Isocyanat ist vorzugsweise ein Polyisocyanat-Präpolymer, welches im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Desmodur E erhältlich ist. Ein solches Polyisocyanat-Präpolymer weist reaktionsfähige Isocyanatgruppen auf, die mit Luftfeuchtigkeit reagieren können und dabei Polymere bilden.

Der Gehalt an reaktionsfähigen NCO-Gruppen liegt vorzugsweise bei ca. 8,5 % und das Äquivalentgewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 500.

Es sei indessen bemerkt, daß auch andere Polyisocyanat-Präpolymere im erfindungsgemäßen Verfahren Anwendung finden können, die nach dem Einbringen in das Steingefüge polymerisieren und damit aushärten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Lösungsmittel sollen in bezug auf das Polyisocyanat-Präpolymer inerte Lösungsmittel sein.

Demzufolge steht eine Vielzahl von Lösungsmitteln zur Verfügung.

- 4 -

Die bevorzugten Lösungsmittel werden nach Gesichtspunkten wie geringe Toxizität, Wohlfeilheit, gute Lösungseigenschaften, gute Benetzung des Steinmaterials usw. ausgewählt.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Xylol, Methylisobutylketon, Solvent-Naphtha, Toluol, Äthylacetat, Isobutylacetat, Aceton und Methoxypropylacetat.

Für die Behandlung mit dem aliphatischen Isocyanat können selbstverständlich auch Lösungsmittelkombinationen Anwendung finden.

Bevorzugte Lösungsmittelmischungen sind die folgenden Beispiele:

- 1) 30 Gewichtsteile Xylol, 100 Gewichtsteile Methylisobutylketon.
- 2) 250 Gewichtsteile Isobutylacetat, 180 Gewichtsteile Xylol, 350 Gewichtsteile Solvent-Naphtha.
- 3) 250 Gewichtsteile Methylisobutylketon, 180 Gewichtsteile Xylol, 350 Gewichtsteile Solvent-Naphtha.
- 4) 30 Gewichtsteile Xylol, 80 Gewichtsteile Aceton, 80 Gewichtsteile Isobutylacetat.
- 5) 100 Gewichtsteile Äthylacetat, 70 Gewichtsteile Toluol, 30 Gewichtsteile Aceton.
- 6) 100 Gewichtsteile Toluol, 30 Gewichtsteile Aceton, 30 Gewichtsteile Methoxypropylacetat.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Bauwerken läßt sich unterteilen in solche Verfahren, die ausschließlich zum Schutz noch nicht beschädigter Bauwerke dienen, weiterhin in solche zur Sanierung bereits beschädigter Bauwerke und schließlich in Verfahren zur Restaurierung stark beschädigter Bauwerke.

- 5 -

Entsprechend dieser Aufteilung umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren einmal die sogenannte Hydrophobierung des Bauwerkes, bei dem dasselbe durch Aufbringen einer Lösung aus 1 bis 10 Gewichtsteilen des aliphatischen Isocyanats und 99 bis 90 Gewichtsteilen des damit inerten Lösungsmittels oder der damit inerten Lösungsmittelkombination oberflächlich hydrophobiert wird.

Durch diese Verfahrensmaßnahme dringt die Isocyanatlösung einige mm in das Steinmaterial ein. Das Lösungsmittel verdampft und das Isocyanat reagiert mit der Feuchtigkeit unter Ausbildung eines Polymerfilmes, der die Oberfläche des Steines und das gesamte Kapillarsystem, und zwar die Kapillarwandungen in der vorstehend angegebenen Tiefe mit einem Polymerfilm überzieht.

Die Kapillaren selbst bleiben indessen offen und somit bleibt die Dampfdiffusionsfähigkeit des Steinmaterials weitestgehend erhalten.

Auf diese Weise wird eine Hydrophobierung der Oberfläche erreicht, die bewirkt, daß der Stein wasserabstoßend wird. Der Regen und der damit aufgebraachte Schmutz perlen also von dem Stein ab und der Schmutz selbst wird nicht mehr auf dem Stein abgelagert. Damit entfällt der Lebensraum für die Mikroorganismen, die infolge ihrer Stoffwechselprodukte eine erste Anlösung des Steingefüges verursachen und dadurch die Voraussetzung für das Eindringen weiterer Feuchtigkeit und weiterem Schmutz und die Einwirkung der in der Atmosphäre enthaltenen Schadstoffe schaffen.

Die für die Hydrophobierung notwendige Konzentration des Isocyanats in dem Lösungsmittel hängt von der Größe

- 6 -

des Kapillarsystems des Steinmaterials ab. Eine ganz grobe Struktur des Steines erfordert einen wesentlich höheren Isocyanatanteil in der Lösung als eine feine Kapillarstruktur.

Die Konzentration der Lösung wird daher zweckmäßig anhand empirischer Versuche bestimmt.

Zur Sanierung von bereits beschädigten Bauwerken wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Lösung aus 3 bis 15 Gewichtsprozent aliphatischem Isocyanat und 97 bis 85 Gewichtsprozent des damit inerten Lösungsmittels oder der damit inerten Lösungsmittelgemische aufgetragen.

Diese Lösung dringt in die Poren ein, überzieht die Kapillarwandungen mit einem Polymerfilm und verfestigt so das bereits beschädigte Steingefüge. Die Kapillaren selbst bleiben jedoch intakt und stehen für die Dampfdiffusion des Steines weiter zur Verfügung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht keine geschlossene Oberflächenschicht und es findet auch keine direkte chemische Reaktion mit dem Steinmaterial selbst statt. Es kommt nicht zur Krustenbildung.

Die Verfestigung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt vielmehr lediglich durch Eindringen in die Kapillarräume und Auskleiden der Wände der Kapillaren mit dem Polymerfilm, was zur Folge hat, daß die Art des Steines für das erfindungsgemäße Verfahren völlig unbeachtlich ist und demzufolge auch im Gegensatz zu dem bekannten Kieselsäureester-Verfahren für das erfindungsgemäße Verfahren keine Beschränkung darstellt.

- 7 -

Die Restaurierung stark beschädigter Bauwerke erfolgt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Auftragen einer formbaren Masse aus einer Lösung aus 3 bis 70 Gewichtsprozent aliphatischem Isocyanat in 97 bis 30 Gewichtsprozent von damit inertem Lösungsmittel oder von damit inertem Lösungsmittelgemisch und mineralischen Bestandteilen. Ein bevorzugter Konzentrationsbereich liegt bei 8 bis 30 Gewichtsprozent Isocyanat und 92 bis 70 Gewichtsprozent Lösungsmittelgemisch.

Bei einer solchermaßen aufgetragenen formbaren Steinersatzmasse verdunstet das Lösungsmittel und das zurückbleibende Isocyanat härtet unter dem Feuchtigkeitseinfluß aus und die ausgehärtete Masse ersetzt so die bereits verloren gegangene Steinsubstanz, wobei man durch geschickte Auswahl der in der formbaren Masse verwendeten mineralischen Bestandteile zweckmäßig dafür Sorge trägt, daß die solchermaßen ersetzten Steinteile das gleiche Aussehen aufweisen wie der Reststein.

Für das Aufbringen der Lösungen im erfindungsgemäßen Verfahren können an sich übliche Verfahrenstechniken Anwendung finden. Zur Hydrophobierung wird zweckmäßig ein Aufsprühen, Aufpinseln oder Fluten Anwendung finden. Während für die Sanierung bereits beschädigter Bauwerke ein Tränken in der Lösung, oder falls dies wegen der Größe des Bauwerkes nicht möglich ist, ein mehrfaches Aufpinseln oder Aufsprühen oder Auftragen mittels eines Fließfilmes (Fluten) in Frage kommt.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert und gleichzeitig werden die erhaltenen, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Steinproben im Vergleich zu unbehandelten Steinproben auf

- 8 -

ihre Eigenschaften getestet und die Ergebnisse sind gegenübergestellt.

Beispiel 1

Mechanische Bruchprüfungen

Für die Bruchprüfungen wurden aus dem Söskuter Weichkalkstein-Bruchstein Prismen in einer Größe von 4 x 4 x 16 cm geschnitten. Die Probekörper wurden durch Aufsaugen aus einer Lösungsschicht infolge der Kapillaraktivität gesättigt und nach der Behandlung im Vergleich mit den unbehandelten Proben getestet. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Prüfung: des Söskuter Bruchsteins						
Unbehandelter Probekörper		Behandlung mit der Polyisocyanat-Präpolymerlösung in einer Mischung aus 50 Gew.-% Xylol und 50 Gew.-% Methylisobutylketon				
δ	σ	Konzentration der Lösung in Gew.-%	δ	σ	Zunahme in %en	
					δ	σ
8,1	32,5	10	30,2	47,6	273	46

Bruchstein aus der Oberflächenschicht des Söskuter Steinbruchs						
Unbehandelter Probekörper		Behandlung mit der Polyisocyanat-Präpolymerlösung				
δ	σ	Konzentration der Lösung in Gew.-%	δ	σ	Zunahme in %en	
					δ	σ
8,0	30	10	32	48	300	60

δ = Biegezugfestigkeit N/mm² σ = Druckfestigkeit N/mm²

Beispiel 2Böhm'sche Prüfung der Verschleißfestigkeit des verwitterten Söskuter Weichkalkstein-Bruchsteins

Bruchsteinzuschnitte wurden auf der Oberfläche mit einer 12 %-igen Polyisocyanat-Präpolymer-Lösung in einer Mischung aus 50 Gewichtsprozent Xylol und 50 Gewichtsprozent Methylisobutylketon getränkt, wobei die Lösung unter Einwirkung der Kapillaraktivität in den Stein einzog.

Die solchermaßen behandelte Steinprobe wurde zusammen mit einer unbehandelten Steinprobe der Böhm'schen Prüfung auf Verschleißfestigkeit unterworfen. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	vor dem Ver-		nach dem Ver-		Differenz		Zunahme
	Masse	Dicke	Masse	Dicket	Masse	Dicket	%
	g	mm	g	mm	g	mm	
unbehandelt	382,7	41,3	285,8	31,2	96,9	10,1	
behandelt	332,4	40,6	275,8	34,0	56,6	6,6	35 %

Beispiel 3Dampfdiffusionsprüfung des Söskuter Weichkalkstein-Bruchsteins

Die Prüfungen wurden aufgrund der Bindung der aus der Luft aufgenommenen Feuchtmengens an CaCl_2 bestimmt, die durch scheibenförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 7 cm durchdiffundierten. Die Konzentration der zur Behandlung der Proben verwendeten Polyisocyanat-Präpolymer-Lösungen in einem Gemisch aus 50 Gewichtsprozent Xylol und 50 Gewichtsprozent Methylisobutylketon betrug 15 Ge-

- 10 -

wichtsprozent. Die Bruchsteinscheibe hatte die Lösung infolge der Kapillaraktivität aufgesaugt.

Man erhielt folgende Ergebnisse:

	Parameter Prüfzeit h	Dicke cm	Gewichtszunahme der CaCl_2 -Menge g	Abnahme der Dampfdiffusion in %en
unbehandelt	984	2,20	19,5	
behandelt	984	2,23	15,9	18,5

Beispiel 4

Frostbeständigkeitsprüfung

Aus dem Söskuter Weichkalkstein-Bruchstein wurden Prismen mit einer Größe von 4 x 4 x 16 cm gefertigt, und zur Prüfung des Steinersatzmaterials wurden ähnliche Probekörper hergestellt.

Die zur Behandlung verwendete Polyisocyanat-Präpolymer-Lösung in einem Gemisch aus 50 Gewichtsprozenten Xylol und 50 Gewichtsprozenten Methylisobutylketon war 12 Gew.-%ig, die der Probekörper aus einer Lösung durch die Kapillaraktivität aufsaugte.

- 11 -

Prüfmethode:

Die Anzahl der Zyklen zwischen dem Einfrieren auf -20°C und dem Auflösen in einem $+20^{\circ}\text{C}$ -Wasser wurde geprüft. Die Anzahl der Zyklen, die der Körper ohne Beschädigung durchgemacht hat, wurde verglichen.

Die Frostbeständigkeitszunahme des Söskuter-Weichkalksteins infolge der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Lösung betrug: 60 %.

Beispiel 5Wasseraufnahmeprüfung

Es wurden jeweils 5 gleichgroß zugeschnittene Stücke des Ihrle-Sandsteins und des Udelfanger-Sandsteins im unbehandelten Zustand und nach dem Tränken mit der erfindungsgemäßen 6 Gew.-%igen Polyisocyanat-Präpolymer-Lösung in einem Gemisch aus 50 Gew.-% Xylol und 50 Gew.-% Methylisobutylketon der Wasserlagerung unterworfen.

Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt:

Ihrler -Sandstein (unbehandelt)								
Probe	G e w i c h t g					Abmessungen mm		
Nr.	Wasserlagerung in Tagen				nach	Länge	Breite	Höhe
	5	6	7	8	Trocknung			
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

- 12 -

Probe Nr.	G e w i c h t g			Rohdichte kg/dm ³	Wasseraufnahme	
	trocken	wasser- satt	Wasserauf- nahme W _a		Masse %	Raum %
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
im Mittel:					7,06	15,02

Ihrler-Sandstein (getränkt mit der erfindungsgemäßen Lösung)

Probe Nr.	Gewicht g					Abmessungen mm		
	Wasserlagerung in Tagen				nach Trocknung	Länge	Breite	Höhe
	5	6	7	8				
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

Probe Nr.	G e w i c h t g			Rohdichte kg/dm ³	Wasseraufnahme	
	trocken	wasser- satt	Wasserauf- nahme W _a		Masse %	Raum %
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

im Mittel: 1,62 3,52

Udelfanger-Sandstein (unbehandelt)

Probe Nr.	Gewicht g				nach Trocknung	Abmessungen		mm Höhe
	Wasserlagerung in Tagen					Länge	Breite	
	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

Probe Nr.	G e w i c h t g			Rohdichte kg/dm ³	Wasseraufnahme	
	trocken	wasser- satt	Wasserauf- nahme W _a		Masse %	Raum %
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
im Mittel:					8,74	17,05

Udelfanger-Sandstein (getränkt mit der erfindungsgemäßen Lösung)

Probe Nr.	G e w i c h t g					Abmessungen mm			
	Wasserlagerung in Tagen					nach Trocknung	Länge	Breite	Höhe
	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	

Probe Nr.	G e w i c h t g			Rohdichte kg/dm ³	Wasseraufnahme	
	trocken	wasser- satt	Wasserauf- nahme W _a		Masse %	Raum %
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
				im Mittel	2,14	4,18

Beispiel 6

Modifizierter Kristallisationstest nach Quervain

Es wurden die gleichen Probekörper aus Udelfanger-Sandstein wie in Beispiel 5 verwendet (5 Stück unbehandelt und 5 Stück mit der erfindungsgemäßen Lösung wie in Beispiel 5 behandelt). Die Körper wurden dem Kristallisationstest nach Quervain mit 10 %iger Natriumsulfatlösung unterworfen.

Nach 10 Zyklen wurden bei den unbehandelten Probekörpern Absandungen festgestellt, während bei den behandelten Probekörpern selbst nach 20 Zyklen noch keine Veränderung eintrat.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz, zur Sanierung und Restaurierung von steinernen Bauwerken ,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Bauwerk mit einer Lösung behandelt wird,
die aus einem aliphatischen Isocyanat und einem
oder mehreren damit inerten organischen Lösungsmitteln besteht und dann das Isocyanat unter der
Einwirkung von Feuchtigkeit aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1 ,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Bauwerk durch Aufbringen einer Lösung aus
1 bis 10Gew.-% aliphatischem Isocyanat und 99 bis
90 Gew.-% damit inertem Lösungsmittel(n) oberflächlich hydrophobiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bauwerk durch Auftragen einer Lösung aus
3 bis 15 Gew.-% aliphatischem Isocyanat und 97 bis
85 Gew.-% damit inertem Lösungsmittel(n) saniert
wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bauwerk durch Auftragen einer formbaren
Masse aus einer Lösung aus 3 bis 70 Gew.-% ali-
phatischem Isocyanat in 97 bis 30 Gew.-% damit
inertem Lösungsmittel(n) und mineralischen Be-
standteilen restauriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bauwerk durch Auftragen einer formbaren
Masse aus einer Lösung aus 8 bis 30 Gew.-% aliphatischem
Isocyanat in 92 bis 70 Gew.-% damit inertem Lösungsmittel(n)
und mineralischen Bestandteilen restauriert wird.
6. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem
der Ansprüche 1 bis 5,
gekennzeichnet durch
eine Lösung aus aliphatischem Isocyanat in einem
oder mehreren damit inerten organischen Lösungs-
mitteln.
7. Mittel nach Anspruch 6 zur Hydrophobierung von
Bauwerken,
gekennzeichnet durch
eine Lösung aus 1 bis 10 Gew.-% aliphatischem
Isocyanat und 99 bis 90 Gew.-% damit inertem
Lösungsmittel(n).

8. Mittel nach Anspruch 6 zur Sanierung von Bauwerken,
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
eine Lösung aus 3 bis 15 Gew.-% aliphatischem Isocyanat und 97 bis 85 Gew.-% damit inertem organischem Lösungsmittel.
9. Mittel nach Anspruch 6 zur Restaurierung von Bauwerken,
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
eine formbare Masse, bestehend aus einer Lösung aus 3 bis 70 Gew.-% aliphatischem Isocyanat und 97 bis 30 Gew.-% damit inertem Lösungsmittel und mineralischen Bestandteilen.
10. Mittel nach Anspruch 6 zur Restaurierung von Bauwerken,
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
eine formbare Masse, bestehend aus einer Lösung aus 3 bis 15 Gew.-% aliphatischem Isocyanat und 97 bis 85 Gew.-% damit inertem Lösungsmittel und mineralischen Bestandteilen.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Lösungsmittel aus einer Mischung aus einem oder mehreren der folgenden Lösungsmittel:
Xylol, Methylisobutylketon, Solvent-Naphtha, Toluol, Äthylacetat, Isobutylacetat, Aceton und Methoxypropylacetat besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/DE 88/00226**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁴ C 04 B 41/48																				
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl⁴</td> <td style="padding: 5px;">C 04 B 41/00; C 04 B 26/00</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl ⁴	C 04 B 41/00; C 04 B 26/00														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl ⁴	C 04 B 41/00; C 04 B 26/00																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category [*]</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 15%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> Chemical Abstracts, volume 88, No 22, 29 May 1978, (Columbus, Ohio, US), see page 318, abstract 157472v, & JP, A, 77109518 (KOWA CHEMICAL INDU- STRIES CO, LTD) 13 September 1977 -- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4,6,9,11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> DE, A, 3135941 (MISAWA HOMES K.K.) 24 March 1983 see abstract; page 6, lines 5-7 -- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,6,11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> DE, A, 2713857 (SAGER & WOERNER) 12 October 1978 see claim 1 -- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;"> FR, A, 2410709 (G. BARTAK) 29 June 1979 see page 1, lines 5-10; claim 1 -- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,6-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;"> Chemical Abstracts, volume 100, No 10, March 1984, (Columbus, Ohio, US), see page 295, abstract 73078z, & JP, A, 58172281 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 11 October 1983 ----- </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,6-8</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	Chemical Abstracts, volume 88, No 22, 29 May 1978, (Columbus, Ohio, US), see page 318, abstract 157472v, & JP, A, 77109518 (KOWA CHEMICAL INDU- STRIES CO, LTD) 13 September 1977 --	1,4,6,9,11	X	DE, A, 3135941 (MISAWA HOMES K.K.) 24 March 1983 see abstract; page 6, lines 5-7 --	1,6,11	X	DE, A, 2713857 (SAGER & WOERNER) 12 October 1978 see claim 1 --	1,6	A	FR, A, 2410709 (G. BARTAK) 29 June 1979 see page 1, lines 5-10; claim 1 --	1-3,6-8	A	Chemical Abstracts, volume 100, No 10, March 1984, (Columbus, Ohio, US), see page 295, abstract 73078z, & JP, A, 58172281 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 11 October 1983 -----	1-3,6-8
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
X	Chemical Abstracts, volume 88, No 22, 29 May 1978, (Columbus, Ohio, US), see page 318, abstract 157472v, & JP, A, 77109518 (KOWA CHEMICAL INDU- STRIES CO, LTD) 13 September 1977 --	1,4,6,9,11																		
X	DE, A, 3135941 (MISAWA HOMES K.K.) 24 March 1983 see abstract; page 6, lines 5-7 --	1,6,11																		
X	DE, A, 2713857 (SAGER & WOERNER) 12 October 1978 see claim 1 --	1,6																		
A	FR, A, 2410709 (G. BARTAK) 29 June 1979 see page 1, lines 5-10; claim 1 --	1-3,6-8																		
A	Chemical Abstracts, volume 100, No 10, March 1984, (Columbus, Ohio, US), see page 295, abstract 73078z, & JP, A, 58172281 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 11 October 1983 -----	1-3,6-8																		
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> [*] Special categories of cited documents: ¹⁰ ^{"A"} document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance ^{"E"} earlier document but published on or after the international filing date ^{"L"} document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) ^{"O"} document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ^{"P"} document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> ^{"T"} later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention ^{"X"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step ^{"Y"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. ^{"&"} document member of the same patent family </td> </tr> </table>			[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ ^{"A"} document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance ^{"E"} earlier document but published on or after the international filing date ^{"L"} document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) ^{"O"} document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ^{"P"} document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	^{"T"} later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention ^{"X"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step ^{"Y"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. ^{"&"} document member of the same patent family																
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ ^{"A"} document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance ^{"E"} earlier document but published on or after the international filing date ^{"L"} document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) ^{"O"} document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ^{"P"} document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	^{"T"} later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention ^{"X"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step ^{"Y"} document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. ^{"&"} document member of the same patent family																			
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> 31 May 1988(31.05.88) </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> 29 June 1988(29.06.88) </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority European Patent Office </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	31 May 1988(31.05.88)	29 June 1988(29.06.88)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer												
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
31 May 1988(31.05.88)	29 June 1988(29.06.88)																			
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer																			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

DE 8800226

SA 21584

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/06/83. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3135941	24-03-83	Keine	
DE-A- 2713857	12-10-78	Keine	
FR-A- 2410709	29-06-79	BE-A- 872406	30-05-79
		GB-A, B 2010871	04-07-79
		NL-A- 7811685	06-06-79
		DE-A- 2851313	07-06-79
		AT-A, B 351997	27-08-79
		US-A- 4263161	21-04-81
		CA-A- 1121108	06-04-82
		SE-B- 425083	30-08-82
		SE-A- 7812344	02-06-79
		CH-A- 638475	30-09-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 88/00226

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 C 04 B 41/48		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 04 B 41/00; C 04 B 26/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	Chemical Abstracts, Band 88, Nr. 22, 29. Mai 1978, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 318, Zusammenfassung 157472v, & JP, A, 77109518 (KOWA CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD) 13. September 1977 --	1,4,6,9,11
X	DE, A, 3135941 (MISAWA HOMES K.K.) 24. März 1983 siehe Zusammenfassung; Seite 6, Zeilen 5-7 --	1,6,11
X	DE, A, 2713857 (SAGER & WOERNER) 12. Oktober 1978 siehe Anspruch 1 --	1,6
A	FR, A, 2410709 (G. BARTAK) 29. Juni 1979 siehe Seite 1, Zeilen 5-10; Anspruch 1 --	1-3,6-8
A	Chemical Abstracts, Band 100, Nr. 10, März 1984, (Columbus, Ohio, US), ./	1-3,6-8
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. Mai 1988		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29 JUN 1988
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	siehe Seite 295, Zusammenfassung 73078z, & JP, A, 58172281 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 11. Oktober 1983 -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8800226

SA 21584

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/06/88

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3135941	24-03-83	Keine	
DE-A- 2713857	12-10-78	Keine	
FR-A- 2410709	29-06-79	BE-A- 872406	30-05-79
		GB-A,B 2010871	04-07-79
		NL-A- 7811685	06-06-79
		DE-A- 2851313	07-06-79
		AT-A,B 351997	27-08-79
		US-A- 4263161	21-04-81
		CA-A- 1121108	06-04-82
		SE-B- 425083	30-08-82
		SE-A- 7812344	02-06-79
		CH-A- 638475	30-09-83