(12) **PATENT**

(19) NO (11) **330870** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C04B 41/61 (2006.01)
C04B 41/65 (2006.01)
E04D 1/04 (2006.01)
E04D 13/00 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20010041	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2001.01.04	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2001.01.04	(30)	Prioritet	2000.01.07, DE, 10000367
(41)	Alm.tilgj	2001.07.09			
(45)	Meddelt	2011.08.01			

(73) Innehaver BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, DE-67056 LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, Tyskland
(72) Oppfinner Eckehardt Wistuba, Bad Dürkheim, Tyskland
Manfred Schwartz, Dathenusstrasse 1 B, D-67227 Frankenthal, Tyskland
Bertold Bechert, Trifelsstrasse 66, DE-67269 GRÜNSTADT, Tyskland
Hans-Jürgen Denu, Friedelsheim, Tyskland
(74) Fullmektig Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Anvendelse av vandige polymerdispersjoner for å modifisere mineralbelegg for støpelegemer av betong, fremgangsmåte for fremstilling av mineralbelagt betongtakstein og betongtakstein fremstilt ved fremgangsmåten**

(56) Anførte publikasjoner WO 98/35995 A, DE 3932573 A

(57) Sammendrag

Det er beskrevet anvendelse av vandige polymerdispersjoner omfattende: minst en polymer P i form av dispergerte polymerpartikler med en glassovergangstemperatur på fra -20 til +80°C, hvor polymeren ikke inneholder mer enn 2 vekt-% kopolymeriserte monoetylenisk umettede monomerer som inneholder en syregruppe, for å modifisere sement-bundne mineralbelegg for betongstøpelegemer, spesielt for betongtakstein, og også en fremgangsmåte for fremstilling av betongtakstein med et mineralbelegg.

Foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelsen av polymerdispersjoner med en glassovergangstemperatur på fra -20 til +80°C, hvori polymeren er oppbygget fra etylenisk umettede monomerer, for å modifisere sement-bundne, mineralbelegg for støpelegemer av betong.

Støpelegemer av betong er støpelegemer eller konstruksjonskomponenter fremstilt fra betong og som kan oppnås ved forming av en flytbar betongblanding og deretter bevirkes herding av den formgitte blandingen. Eksempler på betongformlegemer er betongrør, for eksempel de for avfallsvann, kantstein, gulvplater, bunnplater, trappetrinn, veggkomponenter og betongtakstein.

Betongtakstein er betongstøpegjenstander i form av takstein, og disse har i den senere tid opplevd økende preferanse fremfor leirtakstein som hittil har vært anvendt for dekking av tak.

Betongstøpelegemer, spesielt betongtakstein fremstilles generelt ved ekstruderingsprosesser fra plast-betongblandinger som fremdeles ikke er herdet. For farging omfatter disse betongblandingene generelt et uorganisk fargepigment, så som jernoksid røde pigmenter eller jernoksid sorte pigmenter. Fordelen ved betongtakstein sammenlignet med konvensjonelle leirtakstein er deres langt lavere produksjonskostnad og deres relativt høye mekaniske styrke, for eksempel den som er oppnådd i aggressive værbetingelser, for eksempel under haglskurer. Imidlertid er en ulempe ved betongstøpelegemer, spesielt betongtakstein, at ved værpåvirkning vil noe av kalsium som er tilstede i disse migrere til overflaten, hvor det forårsaker uestetisk forvitring. I tillegg har betongstøpelegemer en ru overflate som et resultat av fremstillingsmetoden, og dette fremmer erosjon og spesielt letter det angrep i form av planteliv, så som alger, lav eller mose.

Selv om i den senere tid problemet med værrelatert forvitring i det vesentlige er løst ved behandling av overflaten med beleggingsmaterialer basert på vandige polymerdispersjoner finnes det ingen kostnadseffektive løsninger på problemet med fremstillingen av betongstøpelegemer, spesielt betongtakstein, med glatte overflater.

GB-A 2,030,890 har foreslått tilveiebringelse av ekstruderte betongtakstein med et sement-bundet mineralbelegg hvori materialene som er tilstede i det vesentlige er sement, vann og pigmenter. Belegget påføres generelt ved ekstrudering eller valsepåføring, på den ferskt ekstruderte og fremdeles uherdede

grønne betongtakstein. Beleggene gir en glattere overflate på betongtakstein. Imidlertid, er en ulempe ved beleggene at de lett flasser av. I tillegg gjør det høye sementinnholdet dem uøkonomiske. Selv om det økonomiske kriteriet kan oppfylles ved å tilsette meget fine sandkvaliteter til mineralbeleggingsmaterialet, gjenstår problemet med flakdannelse.

DE-A 3932573 beskriver betongtakstein utstyrt med et mineralbelegg som omfatter en sement-kompatibel polymer, ved siden av sement som bindemiddel, meget fin sand som aggregat og uorganiske pigmenter. På denne måten belagte betongtakstein er i det vesentlige frie for porer og har bedre kjemisk og fysisk motstand mot effektene av værpåvirkning.

Imidlertid retarderer de vandige polymerdispersjonene som vanligvis anvendes for å modifisere sementbundne mineralsammensetninger herdingen av mineralsammensetningene. Dette gir problemer ved den senere anvendelsen. Selv etter en periode på 24 timer er for eksempel styrken av belegget bare moderat, og det skades derfor meget lett under forpakningen av betongstøpelegemene eller under deres forsendelse.

I tilfellet med betongtakstein forårsaker retardert herding problemer under etterfølgende belegging av taksteinene med vannbaserte malinger. Problemet med avskalling av mineralbelegget ved eksponering mot frost/tinesykluser er videre ikke tilfredsstillende løst ved de polymere additivene som generelt anvendes.

Det er et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en vandig polymerdispersjon som gir mineralbelegg som ikke skaller av, og som samtidig ikke svekker herdeprosessen for mineralsammensetningen.

Det er funnet at dette formålet overraskende oppnås ved hjelp av vandige polymerdispersjoner basert på styren-akrylatpolymerer, styren-butadienpolymerer eller rettkjedede akrylatpolymerer, dersom disse ikke omfatter mer enn 2 vekt-% kopolymeriserte monomerer som bærer syregrupper og, for å stabilisere polymerpartiklene i dispersjonen, omfatter et emulgeringsmiddelsystem som omfatter en blanding fremstilt av et salt valgt blant svovelsyre halv-estere av etoksylerte alkoholer som har minst én C_4-C_{20}-alkylgruppe og nøytrale forbindelser b valgt blant etoksylerte alkoholer som har en C_4-C_{20}-alkylgruppe.

Foreliggende oppfinnelse omfatter derfor anvendelse av vandige polymerdispersjoner omfattende:

A minst én polymer P i form av dispergerte polymerpartikler med en glassovergangstemperatur innenfor området fra -20 til +80°C, idet polymeren er bygget opp fra etylenisk umettede monomerer M, omfattende:

i) fra 90 til 99,9 vekt-% av minst én hydrofob, monoetylenisk umettet monomer M1, valgt blant styren, butadien, C_1-C_4-alkylesterne av metakrylsyre og C_2-C_{12}-alkylesterne av akrylsyre, og

ii) fra 0,1 til 10 vekt-% av minst én hydrofil, monoetylenisk umettet monomer M2 omfattende opp til 2 vekt-% av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer som har minst én syregruppe (monomerer M2a), og/eller omfattende opp til 10 vekt-% av andre hydrofile monomerer M2b,

og

B minst ett emulgeringsmiddelsystem for å stabilisere polymerpartiklene og som omfatter:

a) minst ett salt av en svovelsyrehalvester av en alkoksylert alkohol som har minst én C_4-C_{20}-alkylkjede (salt a), og

b) minst én alkoksylert alkohol som har minst én C_4-C_{20}-alkylkjede (nøytral forbindelse b),

for å modifisere sement-bundne mineralbelegg for betongstøpelegemer, og nærmere bestemt for betongtakstein.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer også en fremgangsmåte for fremstilling av mineralbelagt betongtakstein, omfattende følgende trinn:

1.) fremstilling av en ubelagt, grønn betongtakstein, ved en kjent prosess

2.) påføring av en plastisk, sement-bundet mineralsammensetning på den grønne betongtaksteinen mens steinen fremdeles er fuktig, hvor den plastiske mineralsammensetningen omfatter meget fin sand, sement, minst ett uorganisk fargepigment, minst én vandig polymerdispersjon, konvensjonelle hjelpestoffer og vann, i mengder som sikrer at sammensetningen har plastisk deformerbarhet, og

3.) betongtaksteinen bringes til å herde,

som omfatter valg av den vandige polymerdispersjonen blant vandige polymerdispersjoner definert i et hvilket som helst av krav 1 til 10.

Oppfinnelsen vedrører også betongtaksteinene som oppnås ved denne prosessen.

Alle data i vekt-% er basert på 100 vekt-%, dvs. på hele mengden av monomerene.

For formålene med foreliggende oppfinnelse omfatter den generelle betegnelsen betongtakstein naturligvis pannestein og gavlstein, mønestein, trinnstein, ventileringsstein og andre betongtakdekkingskomponenter anvendt ved taktekking.

Ifølge oppfinnelsen omfatter emulgeringsmiddelsystemet anvendt for å stabilisere partiklene av polymeren P minst ett anionisk emulgeringsmiddel (salt a) som har en sulfatert oligoalkylenoksidenhet som hydrofilt strukturelt element og har en C_4-C_{20}-alkylkjede som hydrofobt strukturelt element. Eksempler på salter a er saltene av svovelsyrehalvestere av alkoksylerte alkylfenoler som har en C_4-C_{20}-alkylkjede, fortrinnsvis en C_6-C_{16}-alkylkjede og spesielt en C_8-C_{12}-alkylkjede, og også saltene av svovelsyrehalvestere av alkoksylerte alkanoler, fortrinnsvis de avledet fra lineære eller forgrenede C_8-C_{16}-alkanoler. Den sistnevnte klassen av emulgeringsmidler er foretrukket ifølge oppfinnelsen. Alkoholkomponenten i denne sistnevnte klassen av emulgeringsmidler avledes generelt fra lite forgrenede fettalkoholer som for eksempel kan oppnås ved reduksjon av naturlig forekommende fettsyrer, eller fra oksoalkoholer som kan oppnås ved oksosyntese

og som generelt har en noe høyere grad av forgrening, eller fra primære, lineære Ziegler-alkoholer. Det er naturligvis også mulig å anvende blandinger av saltene a med andre alkoholkomponenter. Spesielt foretrukket alkoholkomponent i emulgeringsmidler av denne typen er laurylalkohol.

Blant saltene a foretrekkes spesielt alkalimetallsaltene og kalsiumsaltene, og spesielt natriumsaltene.

Alkylenoksidenhetene i saltene a er generelt avledet fra C_2-C_4-alkylenoksider, så som propylenoksid, butylenoksid eller fortrinnsvis etylenoksid. Den gjennomsnittlige alkoksyleringsgraden i saltene a er generelt fra 1 til 50, fortrinnsvis fra 2 til 40. Den gjennomsnittlige alkoksyleringsgraden er ofte ≥ 10, ≥ 15 eller ≥ 20, spesielt for emulgeringsmidler avledet fra alkylfenoler. I andre utførelsesformer er alkoksyleringsgraden under 20, for eksempel fra 2 til 8, spesielt i tilfellet med anioniske emulgeringsmidler avledet fra alkanoler. En foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse omfatter derfor anvendelsen av disse polymerdispersjonene hvori saltet a er valgt blant natriumsaltene av svovelsyre halv-estere av etoksylerte C_8-C_{16}-alkanoler med en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad på fra 1 til 20, spesielt fra 2 til 8.

Meget spesielt foretrukket salt a er natriumsaltet av svovelsyre-halv-esteren av etoksylert laurylalkohol, spesielt med en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad på fra 2 til 8, meget spesielt foretrukket på 3. Andre foretrukne salter er natriumsaltet av svovelsyre-halv-esteren av etoksylert oktylfenol, isooktylfenol eller nonylfenol, med en etoksyleringsgrad ≥ 10, fortrinnsvis fra 20 til 50.

Eksempler på nøytrale forbindelser b som er egnede i henhold til oppfinnelsen er alkoksylerte, fortrinnsvis etoksylerte, alkylfenoler som har en C_4-C_{20}-alkylkjede, og alkoksylerte, fortrinnsvis etoksylerte, C_8-C_{20}, spesielt C_8-C_{16}, alkanoler. Den sistnevnte klassen av emulgeringsmidler er foretrukket som nøytral forbindelse b. Alkoholkomponenten i den sistnevnte klassen av emulgeringsmidler avledes fortrinnsvis fra de ovenfornevnte naturlig forekommende eller syntetiske alkoholene, spesielt fra syntetiske forgrenede alkoholer eller fra en blanding av disse, idet isotridekanol er spesielt foretrukket blant disse. Den gjennomsnittlige alkoksyleringsgraden er generelt fra 5 til 100, og fortrinnsvis fra 5 til 60.

I foretrukne utførelsesformer av foreliggende oppfinnelse gjøres det bruk av en etoksylert C_8-C_{16}-alkanol som fortrinnsvis er avledet fra en forgrenet alkanol,

spesielt fra isotridekanol, og som har en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad på fra 5 til 40, spesielt på fra 5 til 10 og meget spesielt på ca. 8. I andre foretrukne utførelsesformer gjøres det bruk av en etoksylert alkylfenol, så som n-oktylfenol, isooktylfenol eller nonylfenol, som har en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad >10, spesielt fra 20 til 60.

Emulgeringsmiddelsystemet anvendt i henhold til oppfinnelsen kan også omfatte en underordnet mengde av andre emulgeringsmidler. Her kan det spesielt gjøres bruk av emulgeringsmidler som har oligoalkylenoksidstrukturelle enheter, for eksempel polyetylenoksider og polypropylenoksider, og også polyetylen/polypropylenoksider. Andre anioniske emulgeringsmidler som kan anvendes er alkalimetall eller kalsiumsaltene av alkylsulfater (alkyl: C_8-C_{22}), av alkylsulfonsyrer (alkyl: C_{12}-C_{18}) eller av alkylarylsulfonsyrer (alkyl: C_9-C_{18}). Andelen av ytterligere emulgeringsmidler er vanligvis under 50 vekt-%, spesielt under 20 vekt-%. Det er meget spesielt foretrukket at emulgeringsmiddelsystemet anvendt ifølge oppfinnelsen ikke omfatter andre emulgeringsmidler.

Polymerdispersjonene anvendt ifølge oppfinnelsen omfatter generelt, basert på polymeren som er tilstede deri, fra 0,1 til 5 vekt-%, spesielt fra 0,5 til 4 vekt-%, spesielt foretrukket fra 0,5 til 2,5 vekt-%, av minst ett anionisk emulgeringsmiddel, og fra 0,5 til 5 vekt-%, spesielt fra 1 til 4 vekt-%, spesielt foretrukket fra 0,5 til 2,5 vekt-%, av minst én nøytral forbindelse b. I de anvendte emulgeringsmiddelsystemene er vektforholdet mellom salt a og nøytral forbindelse b generelt fra 1:2 til 5:1, og spesielt fra 1:1,5 til 3:1. Den samlede mengden av emulgeringsmidler overskrider fortrinnsvis ikke 10 vekt-%, spesielt overskrider den ikke 8 vekt-% og spesielt foretrukket overskrider den ikke 5 vekt-%, og er fortrinnsvis minst 1 vekt-%.

Ved siden av de ovenfornevnte emulgeringsmidlene, kan de anvendte vandige polymerdispersjonene også omfatte et salt av et formaldehyd-kondensasjonsprodukt av en aromatisk sulfonsyre, for eksempel av naftalensulfonsyre eller av fenylsulfonsyre, for å stabilisere polymerpartiklene. Kondensasjonsproduktet har generelt en antallsmidlere molekylvekt M_n < 1500 og en vekt-midlere molekylvekt på fra 5000 til 10000, spesielt fra 700 til 2500. Blant disse foretrekkes alkalimetall- og jordalkalimetallsaltene, spesielt natrium- og kalsiumsaltene. Som eksempel er egnede salter av

formaldehydkondensasjonsprodukter av aromatiske sulfonsyrer beskrevet i DE-A 24 45 813, EP-A 78449, EP-A 407 889, WO 98/03576 og WO 98/03577, som er innbefattet heri som henvisning i dette henseende. Forbindelser av denne typen er tilgjengelig kommersielt som Tamol® kvaliteter fra BASF AG (for eksempel Tamol® NN 4501 og Tamol® NN 9104). Mengden av forbindelser av denne typen som anvendes er generelt fra ca. 0,1 til 2,0 vekt-%, basert på polymeren tilstede i den vandige dispersjonen.

I henhold til oppfinnelsen er det foretrukket at ingen vann-oppløselige polymerer med en antallsmidlere molekylvekt $M_n > 1500$ er tilstede i de anvendte vandige polymerdispersjonene. Polymerer av denne typen anvendes vanligvis som beskyttende kolloider for å stabilisere polymerpartiklene i vandige polymerdispersjoner. Spesielt vellykket har det vist seg å være når ingen vannoppløselig polymerer som har karboksylgrupper er tilstede i polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen, for eksempel vannoppløselige homo- eller kopolymerer av akrylsyre eller av metakrylsyre.

Polymeren tilstede i de vandige polymerdispersjonene anvendt ifølge oppfinnelsen er generelt valgt blant følgende klasser av polymerer:

i) styren/butadien-kopolymerer,

ii) styren/C_2-C_{12}-alkylakrylatkopolymerer, og

iii) C_1-C_4-alkylmetakrylat/C_2-C_{12}-alkylakrylatkopolymerer (kjent som rette akrylater).

Polymerene P av de ovenfor angitte klassene av polymerer inneholder også, i tillegg til de ovenfornevnte monomerene M1, fra 0,1 til 10 vekt-%, basert på den samlede vekten av polymeren P, av minst én kopolymerisert hydrofil monomer M2, som generelt har en oppløselighet > 60 g/l i vann ved 25°C

Eksempler på disse monomerene M2 er for det første monomerene M2a, valgt blant monoetylenisk umettede monokarboksylsyrer, som fortrinnsvis inneholder fra 3 til 6 karbonatomer, for eksempel akrylsyre og metakrylsyre, monoetylenisk umettede dikarboksylsyrer som fortrinnsvis inneholder fra 4 til 8 karbonatomer, for eksempel itakonsyre og metylenmaleinsyre, og også etylenisk umettede sulfonsyrer, så som vinyl-, allyl- og metallylsulfonsyre, og også

akryloksyetansulfonsyre, metakryloksyetansulfonsyre, 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre og 2-metakrylamido-2-metylpropansulfonsyre, som også kan være i saltformen innenfor polymerene, for eksempel som alkalimetallsalter. Foretrukne monomerer M2a er akrylsyre, metakrylsyre og itakonsyre, Polymerene av de vandige polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen inneholder ofte fra 0,1 til 2 vekt-%, og spesielt fra 0,1 til 1 vekt-%, av kopolymeriserte monomerer M2a, basert på den samlede vekten av polymeren. Det har vist seg spesielt nyttig at polymeren ikke inneholder mer enn 1 vekt-%, spesielt ikke mer enn 0,75 vekt-%, spesielt foretrukket ikke mer enn 0,5 vekt-%, av kopolymeriserte monomerer M2a.

Sammen med, eller i stedet for, monomerene M2a, kan polymerene også inneholde kopolymeriserte monomer M2b valgt blant amidene og N-metylolamidene av monoetylenisk umettede monokarboksylsyrer som fortrinnsvis inneholder fra 3 til 6 karbonatomer, for eksempel akrylamid, metakrylamid, N-metylolakrylamid og -metakrylamid, eller blant monoetyleniske umettede nitriler inneholdende fra 3 til 6 karbonatomer, så som akrylonitril eller metakrylonitril. Deres andel kan være opp til 10 vekt-%, fortrinnsvis fra 0,1 til 5 vekt-%.

Med hensyn til de ovenfornevnte klassene av polymerer i til iii, er polymerdispersjoner foretrukne i henhold til oppfinnelsen de hvori monomerene M1 omfatter styren og butadien. Vektforholdet her mellom styren og butadien er fortrinnsvis fra 3:1 til 3:2. Hjelpemonomerene M2 tilstede i denne klassen av polymerer er fortrinnsvis fra 0,1 til 5 vekt-% av monomerer M2b. Ved siden av monomerene M2b kan polymerene av denne klassen av polymerer også inneholde kopolymeriserte monomerer M2a, men fortrinnsvis ikke mer enn 1 vekt-%, basert på den samlede mengden av monomerer.

Med hensyn til klassene av polymerer ii og iii er foretrukne polymerer de som inneholder minst én kopolymerisert monomer M1a valgt blant syren og metylmetakrylat, og inneholder minst én kopolymerisert monomer M1b valgt blant C_2-C_{10}-alkylakrylater, spesielt valgt blant etylakrylat, n-butylakrylat og 2-etylheksylakrylat. Vektforholdet M1a:M1b er her fortrinnsvis fra 2:1 til 1:2 og spesielt fra 1,5:1 til 1:1. Klassene av polymerer ii og iii inneholder fortrinnsvis en mengde på fra 0,05 til 2 vekt-%, spesielt fra 0,1 til 1 vekt-%, basert på polymeren P, av monomerer M2a som hjelpemonomerer M2. Foretrukne monomerer M2a er her fra 0,1 til 1 vekt-%, spesielt fra 0,1 til 0,5 vekt-%, av akrylsyre eller

metakrylsyre. Polymerer av denne typen inneholder også ofte fra 0,1 til 5 vekt-%, spesielt fra 0,5 til 3 vekt-%, av monomerer M2b, og blant disse fortrinnsvis amidene av monoetylenisk umettede C_3-C_6-monokarboksylsyrer.

For formålene ved foreliggende oppfinnelse er glassovergangstemperaturen T_G midtpunktstemperaturen bestemt i henhold til ASTM D3418-82 ved differensiell termisk analyse (DSC) (se også Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), s. 125-134, og også DIN 53765). Glassovergangstemperaturen av polymerene er fortrinnsvis fra -10 til +50°C, spesielt fra 0 til 40°C.

Fremstillingene av de vandige polymerdispersjonene anvendt i henhold til oppfinnelsen er kjent for fagmannen og finner generelt sted ved fri-radikal, vandig emulsjonspolymerisasjon av monomerene M i nærvær av det ovenfornevnte emulgeringsmiddelsystemet, og i nærvær av en initiator som initierer fri-radikal polymerisasjon og som fortrinnsvis er vannoppløselig.

Initiatorene som kan anvendes er azo-forbindelser, organiske eller uorganiske peroksider, salter av peroksodisvovelsyre og redoksinitiatorsystemer. Det er foretrukket å anvende et salt av peroksodisvovelsyre, spesielt et natrium, kalium eller ammoniumsalt, eller et redoksinitiatorsystem hvori oksidanten som er tilstede er hydrogenperoksid eller et organisk peroksid, så som tert-butylhydroperoksid, og hvori det reduserende midlet som er tilstede er en svovelforbindelse, spesielt én valgt blant natriumhydrogensulfitt, natriumhydroksymetansulfinat og bis(hydrogen)sulfittadduktet av aceton.

Molekylvekten av polymerene kan naturligvis justeres ved tilsetning av en liten mengde av reguleringsmidler, generelt opp til 2 vekt-%, basert på monomerene M som polymeriseres. Spesielle reguleringsmidler som kan anvendes er organiske tioforbindelser, og også allylalkoholer og aldehyder. Ved fremstilling av de butadien-holdige polymerene i klasse i gjøres det hyppig bruk av fra 0,1 til 2 vekt-% av reguleringsmidler, fortrinnsvis organiske tioforbindelser, så som tert-dodecylmerkaptan.

Emulsjonspolymerisasjonen kan finne sted enten kontinuerlig eller ellers satsvis, fortrinnsvis ved en halvkontinuerlig prosess. Monomerene som skal polymeriseres kan tilføres til polymerisasjonsblandingen kontinuerlig, hvor betegnelsen kontinuerlig også dekker trinn eller gradientmetoder for drift.

Monomerene kan tilføres til polymerisasjonen enten som en monomerblanding eller som en vandig monomeremulsjon.

Et alternativ til den kimfrie fremstillingsfremgangsmåten dersom polymerpartiklene skal gis en spesifisert størrelse i emulsjonspolymerisasjonen ved kim-lateksprosessen eller i nærvær av in situ fremstilte latekskim. Fremgangsmåter for dette er kjente og kan finnes innen den kjente teknikken (se EP-B 40419, og også Encycloopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, p. 847).

Polymerisasjonstrykket og polymerisasjonstemperaturen er relativt uviktige. Operasjoner utføres vanligvis ved mellom romtemperatur og 120°C, fortrinnsvis ved fra 40 til 110°C, og spesielt foretrukket ved fra 50 til 100°C. Polymerisasjonen utføres generelt under trykk, dersom butadienholdige monomerblandinger polymeriseres.

Etter den reelle polymerisasjonsreaksjonen kan det, om egnet, være nødvendig å gjøre de vandige polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen i det vesentlige frie fra duftgivende stoffer, så som gjenværende monomerer eller andre flyktige organiske bestanddeler. Dette kan gjøres fysikalsk ved å anvende fjernelse ved destillasjon på i og for seg kjent måte (spesielt via dampdestillasjon) eller ved stripping med en inert gass. Nivået av gjenværende monomerer kan også nedsettes kjemisk ved fri-radikal postpolymerisasjon, spesielt med eksponering overfor redoksinitiatorsystemer, som angitt i DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518, og også DE-A 44 35 422, som eksempel. Det er foretrukket at postpolymerisasjonen utføres ved anvendelse av et redoksinitiatorsystem fremstilt fra minst ett organisk peroksid og fra et organisk sulfitt.

Etter fullførelse av polymerisasjonen gjøres de anvendte polymer-dispersjonene ofte alkaliske før de anvendes i henhold til oppfinnelsen, fortrinnsvis til en pH på fra 7 til 10. Det har her vist seg fordelaktig å unngå anvendelsen av ammoniakk eller eventuelt flyktig organisk amin for nøytralisasjon, slik at den oppnådde dispersjonen er fri for ammoniakk. Nøytralisasjonen utføres fortrinnsvis ved anvendelse av et hydroksid, så som natriumhydroksid eller kalsiumhydroksid.

Ifølge oppfinnelsen anvendes de vandige polymerdispersjonene beskrevet ovenfor for å modifisere sement-bundne mineralbelegg. Mineralbeleggene fremstilles ved, på substratet som skal belegges, å påføre en plastisk, sement-

holdig mineralbeleggingssammensetning som, ved siden av de vanlige bestanddelene som er påkrevet, omfatter minst én vandig polymerdispersjon ifølge oppfinnelsen

Som angitt innledningsvis omfatter konvensjonelle sement-bundne mineralbeleggsammensetninger minst ett sementholdig hydraulisk bindemiddel, mineralaggregater og, når det er egnet, fargepigmenter, konvensjonelle hjelpestoffer og også vann, i mengder som sammen med vannet fra den vandige polymerdispersjonen sikrer ideell herding av mineralsammensetningen og en fordelaktig reologi for brukeren, dvs. plastisk deformerbarhet tilpasset til den respektive beleggingsprosessen.

Typiske hydrauliske bindemidler er sammensatt av minst 70 vekt-% sement, så som masovn slaggsement, borekakssement, Portland sement, hydrofobisert Portland sement, hurtigherdende sement, høy-ekspansjonssement eller sement med høyt aluminiumoksidinnhold, spesielt foretrukket Portland sement.

Typiske mineralaggregater er sand, spesielt meget fin sand, fortrinnsvis med partikkelstørrelse opp til 2 mm, og også uorganiske fyllstoffer så som kalsiumkarbonat og kalsiumsilikater. Spesielle hjelpestoffer som kan anvendes er anti-skummemidler og fortykningsmidler.

Forholdet mellom vann og sement i mineralbeleggsammensetningene modifisert i henhold til oppfinnelsen er generelt fra 0,3 til 0,7, spesielt fra 0,35 til 0,6.

Ifølge oppfinnelsen foretrekkes de plastiske mineralsammensetningene hvori vektforholdet mellom plast (dvs. polymer av den vandige polymerdispersjonen) og sement er fra 1:100 til 7:3, spesielt fra 1:30 til 1:5 og meget spesielt foretrukket ca. 1:20.

Spesielle aggregater som kan anvendes for mineralbeleggsammensetninger som er spesielt egnede for belegging av betongtakstein er meget fine sandkvaliteter med partikkelstørrelse opp til 2 mm, fortrinnsvis opp til 1 mm og spesielt opp til 0,8 mm, og også uorganiske fargepigmenter, spesielt jernoksid rødt pigment og jernoksid sort pigment.

Typiske hjelpestoffer i sammensetninger av denne typen er anti-skummemidler, oppløsningsmidler og/eller myknere, vann-retensjonshjelpemidler, pigmentdispergeringsmidler eller fuktemidler, fortykningsmidler og biocider.

Mineralsammensetningene egnet for belegging av betongstøpegjenstander, spesielt for belegging av betongtakstein, omfatter meget spesielt foretrukket, basert på de tørre bestanddelene:

fra 30 til 60 vekt-%, spesielt fra 45 til 50 vekt-% sement, spesielt Portland-sement,

fra 35 til 60 vekt-%, spesielt fra 45 til 50 vekt-%, av meget fin sand,

fra 2 til 10 vekt-%, spesielt fra 3 til 6 vekt-%, av pigmenter, og

fra 0 til 3 vekt-% av hjelpestoffer.

For å anvende sammensetningene ifølge oppfinnelsen tilsettes vann, fortrinnsvis i mengder på fra 15 til 30 vekt-%, basert på den samlede vekten av sammensetningen.

De modifiserte mineralbeleggsammensetningene ifølge oppfinnelsen er spesielt egnede for å fremstille mineralbelegg på betongtakstein. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer derfor også en fremgangsmåte for fremstilling av betongtakstein med et mineralbelegg, som omfatter minst de følgende trinnene.

1. fremstilling av en ubelagt, grønn betongtakstein,
2. påføring av en plastisk, sement-holdig mineralsammensetning på den grønne betongtaksteinen mens steinen fremdeles er fuktig, hvor plastmineralsammensetningen er én av de sement-bundne mineralsammensetningene definert ovenfor, modifisert med en vandig polymerdispersjon ifølge oppfinnelsen, og
3. tørking av betongtaksteinen.

De grønne sementtaksteinene fremstilles på konvensjonell måte fra ferdigblandet betong, for eksempel ved ekstrudering. En fremgangsmåte av denne typen er eksempelvis beskrevet i DE-A 3712700. I denne prosessen påføres et bånd av våt betong fra våt-betong-mateutstyr til en tilførsel av nedre former, kompakteres ved hjelp av en formingsvalse og en glatter, og de øvre og nedre

marginer kuttes deretter ved hjelp av et kutteverktøy i en kutteenhet, for å gi grønne takstein av identisk lengde.

Den våte betongen som anvendes omfatter fortrinnsvis, ved siden av sement, Portland-sement, konvensjonelle aggregater, så som sand, flyveaske og fargepigmenter og også, når det er egnet, konvensjonelle bearbeidbarhetshjelpemidler, som nevnt ovenfor, og, når det er egnet, modifiserende polymerer, for eksempel de vandige polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen, og vann for å oppnå tilstrekkelig plastisitet til å gjøre den våte betongen anvendbar.

Om ønsket tilsettes en vandig polymerdispersjon, fortrinnsvis en vandig polymerdispersjon ifølge oppfinnelsen, til betongblandingene anvendt for fremstilling av grønne betongtakstein, idet den tilsatte mengden er slik at vektforholdt mellom polymer og betong i betongblandingen er fra 1:50 til 1:2, spesielt fra 1:20 til 1:5 og nærmere bestemt ca. 1:10.

Anvendelsen av de vandige polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen i betongblandingene anvendt for fremstilling av de grønne betongtaksteinene gir betongtakstein med forøket kompresjonsstyrke og bøyestrekkstyrke uten noen negativ effekt på herdeoppførselen.

Spesielt oppnås det raskt et høyt nivå av innledende styrke, sammenlignbart med det for en umodifisert grønn betongtakstein.

Den polymere, sementbundne mineralbeleggsammensetningen ifølge oppfinnelsen påføres deretter på båndet av våt betong fremstilt på denne måten, eller på de nye, grønne betongtaksteinene som kan oppnås fra kutteprosessen. Det påføres ved kjente prosesser, for eksempel ved valsepåføring eller fortrinnsvis ved ekstrudering på plastmineralsammensetningen. Etter dette blir det resulterende belagte båndet av våt betong eller den resulterende belagte grønne betongtaksteinen underkastet et andre kuttetrinn og deretter ført til en herdeprosess. Herdingen kan finne sted ved romtemperatur eller for øvrig ved hjelp av en varmherdeprosess ved fra 20 til 60°C, fortrinnsvis ved atmosfærisk fuktighet. Den polymermodifiserte, sement-bundne mineralbeleggsammensetningen ifølge oppfinnelsen kan også påføres ved fremgangsmåten beskrevet ovenfor på en grønn betongtakstein som allerede er herdet. Imidlertid er det foretrukket at beleggsammensetningen påføres på en grønn betongtakstein som fremdeles ikke

er herdet, eller på et bånd av våt betong. Det er naturligvis også mulig å påføre to eller flere mineralbelegg på den grønne betongtaksteinen.

Denne fremgangsmåten gir en betongtakstein utstyrt med minst ett sementbundet mineralbelegg ifølge oppfinnelsen.

Mengden av den sementbundne mineralbeleggsammensetningen ifølge oppfinnelsen påføres generelt slik at det oppnås resulterende mineralbelegg med en tykkelse på fra 0,5 til 15 mm. I én foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er mengden valgt for påføring slik at det oppnås et lag av tykkelse på fra 1 til 5 mm. I en annen utførelsesform av foreliggende oppfinnelse påføres et annet sementbundet mineralbelegg på dette første belegget, og det andre belegget kan være et polymermodifisert belegg ifølge oppfinnelsen eller for øvrig et belegg uten polymermodifikasjon. Det er foretrukket at dette andre belegget igjen er et belegg modifisert med polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen. Mengden av sementholdige beleggingsmateriale valgt for påføring er generelt slik at det oppnås et andre belegg av en tykkelse på fra 1 til 15 mm, spesielt fra 5 til 15 mm.

I motsetning til andre polymerdispersjoner ifølge teknikkens stand vil polymerdispersjonene anvendt ifølge oppfinnelsen ikke retardere herdeprosessen. Beleggene vinner derfor rakst høy styrke. I tillegg adherer malinger bedre til mineralbelegget mens det fremdeles er fuktig. Polymerdispersjonene anvendt ifølge oppfinnelsen stivner videre ikke mineralbelegget og i visse tilfeller reduserer deres myknende virkning vann/sement-tallet til verdier < 0,5, spesielt < 0,45 og spesielt foretrukket < 0,4, hvilket gir mineralbelegget forøket sluttstyrke.

Betongtaksteinene utstyrt med et sementbundet mineralbelegg ifølge oppfinnelsen har en spesielt glatt overflate som har få områder som er mottakelige for erosjon eller for angrep ved planteliv. Mineralbelegget ifølge oppfinnelsen er funnet ikke å skalle av, selv under mekanisk spenning eller når det eksponeres mot frost.

Det har vist seg fordelaktig at et ytterligere polymert beleggingsmateriale, fortrinnsvis basert på en vandig polymerdispersjon, påføres mineralbelegget ifølge oppfinnelsen. Dette polymerbelegget kan påføres på det sementbundne mineralbelegget ifølge oppfinnelsen enten før eller etter herding. Det polymerbundne beleggingsmaterialet påføres fortrinnsvis før herdingen av det sementbundne mineralbelegget ifølge oppfinnelsen, og den resulterende belagte

betongtaksteinen føres deretter videre til herdeprosessen. Påføringen kan finne sted ved en kjent fremgangsmåte, ved spraying, pussing, sjaber påføring, valsepåføring eller støping.

Egnede beleggingsmaterialer er hvilke som helst av de polymerbundne beleggingsmaterialene ifølge teknikkens stand anvendt for belegging av konvensjonelt fremstilte betongtakstein. Disse er spesielt beleggingsmaterialer basert på vandige polymerdispersjoner av de ovenfornevnte polymerklassene ii og iii.

Polymerene i beleggingsmaterialene har fortrinnsvis en glassovergangstemperatur på fra -20 til +80°C, og spesielt fra 0 til +50°C. Molekylstrukturen er generelt sammenlignbar med den av polymerene ifølge oppfinnelsen, men det kan være gjort bruk av andre emulgeringsmiddelsystemer, for eksempel mono- og dialkylbisfenyletersulfonatene nevnt i EP-A 469 295. Polymerdispersjonene som er egnet for polymere beleggingsmaterialer kan også anvende andre komonomerer, for eksempel etylenisk umettede silanforbindelser.

Egnede beleggingsmaterialer beskrevet for beleggingen av konvensjonelt fremstilte betongtakstein kan finnes i EP-A 469 295, EP-A 492 210, EP 355 028, EP 383 002, EP-A 941 977, DE-A 197 49 642, DE-A 198 10 050, DE-A 40 03 909 og DE-A 43 41 260. Alle beleggingsmaterialene beskrevet i de tidligere nevnte patentsøknadene, og alle beleggingsprosessene beskrevet deri for konvensjonelt fremstilte betongtakstein kan anvendes for betongtaksteinene utstyrt med et mineralbelegg. I dette henseende er den fullstendige beskrivelsen av disse publikasjonene innbefattet heri som henvisning.

Når de påføres på betongtakstein utstyrt med et mineralbelegg ifølge oppfinnelsen kan de polymerbundne beleggingsmaterialene være enten i pigmentert form, dvs. i form av en maling, eller for øvrig i form av et pigmentfritt preparat, dvs. en klarlakk.

Ett eller flere lag av de polymerbundne beleggingsmaterialene kan påføres på betongtaksteinen utstyrt med mineralbelegget.

I en spesielt foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, fortrinnsvis før flisen har herdet, er det første trinnet å påføre på betongtaksteinen utstyrt med et mineralbelegg ifølge oppfinnelsen, et pigmentfritt beleggingsmateriale basert på en vandig polymer dispersjon, fortrinnsvis på en

enkel akrylatdispersjon eller på en styren/akrylatdispersjon. Et andre trinn påfører på den resulterende betongtaksteinen, utstyrt med et mineralbelegg og med et polymerbundet belegg, et annet polymerbundet beleggingsmateriale, fortrinnsvis basert på en styren/akrylatdispersjon eller på en enkel akrylatdispersjon. Det andre beleggingsmaterialet har generelt formuleringen av en maling, dvs. omfatter fargepigmenter og, når det er egnet, fyllstoffer. I malinger av denne typen er innholdet av pigment pluss fyllstoffer generelt fra 5 til 100 vekt-%, basert på polymeren tilstede i malingen. Andre pigmentfrie eller pigmentholdige beleggingsmaterialer basert på vandige polymerdispersjoner eller på andre polymerer kan påføres på dette malingsbelegget. Dersom det andre polymerbelegget omfatter to eller flere forskjellige polymerlag omfatter den første påføringen av det andre belegget generelt mer pigment enn de andre lagene som påføres senere.

Valget av mengdene av de individuelle polymere beleggingsmaterialene påført er generelt slik at det første belegget gis en vekt pr. enhetsareal på fra 50 til 500 g/m^2 og det andre og ytterligere belegg en samlet vekt pr. enhetsareal på fra 50 til 500 g/m^2 (beregnet som tørrvekt). Det første belegget tjener her som en primer eller som en adhesjonspromotor for det andre og ytterligere belegg.

Betongtaksteinen ifølge oppfinnelsen, utstyrt med et mineralbelegg, har en spesielt glatt overflate og er derfor relativt resistent overfor erosjon ved værpåvirkning eller for angrep av mikroorganismer, så som sopp og alger, og også for angrep ved lav og moser. Det ytterligere polymere belegget forbedrer værpåvirkningsmotstanden av betongtaksteinene, spesielt forebyggelsen av kalsiumforvitring. Når betongtaksteinene har et polymermodifisert mineralbelegg ifølge oppfinnelsen er overraskende forebyggelsen av forvitring av disse steinene bedre enn i konvensjonelle betongtakstein uten noe mineralbelegg, og også bedre enn i betongtakstein med et mineralbelegg som ikke er polymerbundet. I tillegg har de polymere beleggene bedre adhesjon til de polymermodifiserte mineralbeleggene, og har mindre tendens til blæredannelse. De polymere beleggene på de polymermodifiserte mineralbeleggene ifølge oppfinnelsen er videre mindre mottakelige for effektene av frost.

Eksemplene nedenfor er ment å illustrere oppfinnelsen.

I. Polymermodifiserte, sementbundne mineralbeleggsammensetninger, belagte forstøpte betongprodukter fremstilt med dette og oppførselstesting.

De vandige polymerdispersjonene anvendt for modifikasjon var D1, D2 og D1 sammenligning:

D1 (ifølge oppfinnelsen): Den vandige polymerdispersjonen D1 anvendt var den vandige styren-butadienpolymerdispersjonen beskrevet i eksempel 1 av WO 98/35995. Polymeren i denne dispersjonen er oppbygget fra 65 vektdeler styren, 32,5 vektdeler butadien og 2,5 vektdeler N-metylolakrylamid. Som stabiliseringsmiddelsystem omfatter dispersjonen 1 vektdel av natriumsaltet av svovelsyrehalvesteren av etoksylert laurylalkohol (etoksyleringsgrad: 3), 1,8 vektdeler av en etoksylert isotridekanol med en etoksyleringsgrad på 8, og 1,25 vektdeler av et naftalensulfonsyre-formaldehydkondensat (Tamol® NN 4501 fra BASF Aktiengesellschaft). Dispersjonen D1 omfattet også 0,3 vekt-% av anti-skummiddel basert på en blanding fremstilt fra 40 deler propoksylert talgfettalkohol og fra 60 deler etylenoksid-propylenoksidblokk-kopolymerstearat. Dispersjon D1 blir fremstilt ved fri-radikal vandig emulsjonspolymerisasjon i nærvær av 1,3 vektdeler tert-dodecylmerkaptan, 1 vektdel av natriumsaltet av svovelsyrehalvesteren av etoksylert laurylalkohol, og 0,2 vektdeler av den etoksylerte tridekanolen. De andre bestanddelene av stabiliseringsmiddelsystemet ble tilsatt til den vandige polymerdispersjonen etter polymerisasjon og kjemisk deodorering. Polymerdispersjonen hadde et faststoffinnhold på 50,4 vekt-% og en pH på 9,6 (etter nøytralisasjon med natriumhydroksidoppløsning).

D2 (ifølge oppfinnelsen): Den vandige polymerdispersjonen anvendt var en dispersjon oppnådd ved emulsjonspolymerisasjon hvis polymer var oppbygget fra 50 vektdeler n-butylakrylat, 50 vektdeler styren, 1,5 vektdeler akrylamid og 0,15 vektdeler akrylsyre. Som emulgeringsmiddelsystem omfatter dispersjon D2 3,5 vektdeler (pr. 100

vektdeler av polymer) av en etoksylert nonylfenol (etoksyleringsgrad: 25) og 3,5 vektdeler av natriumsaltet av svovelsyrehalvesteren av etoksylert p-isooktylfenol (etoksyleringsgrad: 25).

D1 sammenligning (ikke ifølge oppfinnelsen): Den vandige polymerdispersjonen D1 sammenligning som ble anvendt var en dispersjon oppnådd ved emulsjonspolymerisasjon hvis polymer var oppbygget av fra 50 vektdeler n-butylakrylat, 50 vektdeler styren, 1,5 vektdeler akrylamid og 2,5 vektdeler av akrylsyre. Som stabiliseringsmiddelsystem (emulgeringsmiddelsystem) omfattet dispersjonen 0,5 vektdeler (pr. 100 vektdeler av polymer) av en etoksylert isooktylfenol (etoksyleringsgrad: 25) og 1,5 vektdeler av natriumsaltet av svovelsyrehalv-esteren av etoksylert isooktylfenol (etoksyleringsgrad: 25).

9,4 vektdeler av polymerdispersjon (50 vekt-% styrke), 50 vektdeler sement (EM I 42,5), 25 vektdeler kvartsand (fra 0,063 til 0,4 mm), 5 vektdeler jernoksid sort pigment, og vann for å oppnå en konstant bearbeidelsesviskositet, ble anvendt for å fremstille en mineralbeleggingssammensetning. Denne ble påført på et grønt forstøpt betongprodukt beskrevet nedenfor.

En plast-betongblanding omfattende sand (partikkelstørrelse opp til 0,3 mm), sement og vann i et vektforhold på 4:1:0,4 ble anvendt ved ekstrudering av et flatt bånd av betong av tykkelse ca. 1,8 cm og bredde 20 cm, og dette ble delt i grønne forstøpte betongprodukter av lengde ca. 30 cm, ved anvendelse av et kutteverktøy. Ett av mineralbeleggene beskrevet under I ble ekstrudert ved en tykkelse på 3 mm på disse grønne forstøpet betongproduktene.

For å bestemme herdeytelsen ble bøyestyrke (til DIN 196 i N/mm^2) og kompresjonsstyrke (til DIN 196 i N/mm^2) bestemt etter én dag. Verdiene er angitt i tabell 1. Som sammenligning ble et ubelagt forstøpt betongprodukt (sammenligningseksempel 3) og et belagt forstøpt betongprodukt hvis belegg manglet polymer (men for øvrig hadde samme sammensetning) (sammenligningseksempel 1) testet.

Tabell 1

Påførings-eksempel	Dispersjon	P/C[1)]	W/C[2)]	Bøyestrekk-styrke[3)] [N/mm^2]	Kompresjons-styrke[3)] [N/mm^2]
Sammenlignings-eksempel 1	-	-	0,5	3,2	15,1
Eks. 1	D1	0,094	0,45	3,2	15,1
Eks. 2	D2	0,094	0,3	3,2	13,8
Sammenlignings-eksempel 2	D1 sml.	0,094	0,47	3,0	11,9
Sammenlignings-eksempel 3[4)]	-	-	-	3,6	16,1

1) Polymer/sementforhold

2) Vann/sementforhold uttrykt ved vekt

3) Kompresjonsstyrke og bøyestrekkstyrke etter 1 dag ved tørr lagring

4) Ubelagt forstøpt betongprodukt.

Tabell 1 viser at herdeytelsen ikke retarderes overhodet ved dispersjon D1, og bare svakt ved dispersjon D2. Derimot retarderer D1 sammenligning i markert grad herding. Det ble også funnet at belegget modifisert med D1 sammenligning meget raskt ble stivt og var vanskelig å bearbeide.

Prøvene modifisert med D1 og de umodifiserte prøvene ble også testet for kompresjonsstyrke etter 28 dager i tørr lagring og etter 28 dager med lagring i vann. Strekkbindingsstyrke (i N/mm^2) ble også bestemt på en kjerne (DIN 18555).

Tabell 2

Forstøpt betong-produkt	Disper-sjon	P/C	W/C	Bøyestrekk-styrke		Kompresjons-styrke		Strekkbindings-styrke[1)]
				Tørr	Våt	Tørr	våt	
Sml. Eks. 1	-	-	0,5	4,7	6,1	23,5	31	0,5 (B)[2)]
Eks. 1	D1	0,094	0,45	6,1	5,9	28,0	31	0,5

1) 14 dagers tørr lagring og deretter 25 sykluser på -15°C/lagring i vann (frost/tinetest)

2) (B) oppbrytning av overflate

Tabell 2 viser at mineralbeleggene modifisert med D1 har høyere styrke ved tørr lagring og under simulerte frost/opptiningsbetingelser har bedre adhesjon til det forstøpte betongproduktet enn umodifiserte mineralbelegg.

II. Fremstilling og testing av malte forstøpte betongprodukter.

Ved anvendelse av en spraypistol ble en primer basert på en vandig polymerdispersjon påført (ved ca. 150 g/m^2) på en del av de forstøpte betongproduktene fremstilt som i I og utstyrt med mineralbelegg, etterfulgt av tørking i to timer ved 40°C og 75% relativ fuktighet og deretter i 4 timer ved 40°C og 95% relativ fuktighet. En maling ble deretter påført på samme måte (ved ca. 300 g/m^2) og tørket i 8 timer ved 40°C og 50% relativ fuktighet.

Den anvendte primeren var et vandig preparat basert på en 50 vekt-% styrke polymerdispersjon hvis polymer inneholder 54 vektdeler av kopolymerisert styren, 44 vektdeler av kopolymerisert n-butylakrylat og 2 vektdeler av kopolymerisert akrylsyre, og 0,5 vektdeler av kopolymerisert

metakryloksypropyltrimetoksysilan, idet dispersjonen er stabilisert med 0,5 vektdeler natriumlaurylsulfat. For å fremstille primeren ble 50 g av et antiskummiddel (Tegofoamex® 825 fra Goldschmidt AG) og 0,5 g av en mykner (industriell blanding av di-n-butylestere av C_4-C_6-dikarboksylsyre tilsatt til 1 kg av denne dispersjonen, etterfulgt av fortynning med 1 kg deionisert vann.

Den anvendte malingen var et pigmentert, polymer-bundet preparat basert på den vandige polymerdispersjonen beskrevet for primeren. For å fremstille malingen ble 230,6 g av et kommersielt tilgjengelig fyllstoff (kalsiumkarbonat/kalsiumsilikat) og 82,6 g jernoksid rødt pigment fra Bayer AG suspendert i 112 g vann. Til dette ble det under omrøring tilsatt 421,5 g av polymerdispersjonen fremstilt med et antiskummiddel og med en mykner, men fremdeles ikke fortynnet. Malingen ble tillatt å elde i 48 timer ved romtemperatur før anvendelse. Den hadde en pigmentvolumkonsentrasjon på 42.

For sammenligningsformål ble det fremstilt et konvensjonelt forstøpt betongprodukt uten noe mineralbelegg og dette ble belagt ved fremgangsmåten beskrevet ovenfor med primer og maling.

I tillegg ble det fremstilt et forstøpt betongprodukt og dette ble utstyrt med et mineralbelegg som ikke var modifisert med polymer.

III. Testing av værpåvirkningsegenskaper:

1) Bestemmelse av omfanget av forebyggelse av forvitring fra mineralformlegemer

For dette formålet ble et produkt fremstilt som i II plassert med oversiden på et vannbad oppvarmet til 60°C. Graden av forvitring ble bedømt visuelt. Bedømmelsen var basert på bedømmelsesskalaen nedenfor. Resultatene er angitt i tabell 2.

0 = ingen forvitring
1 = tilnærmet ingen forvitring
2 = svak forvitring
3 = moderat forvitring
4 = markert forvitring
5 = meget markert forvitring

2) Bestemmelse av adhesjon av belegg på simulert våt værpåvirkning

Et forstøpt betongprodukt fremstilt som i II ble behandlet som beskrevet under III 1) med damp i 7 dager. Adhesjonen av belegget ble deretter bedømt i områdene som hadde vært eksponert mot dampen. For dette formålet ble et bånd av adhesiv tape (TESA ™ fra Beiersdorf AG) med 10 cm lengde og 3 cm bredde påført på belegget under svakt trykk, ved anvendelse av en gummivalse. Etter ca. 2 min. ble det adhesive båndet brått fjernet. Mengden av materialer som adherer til det adhesive båndet ble vurdert visuelt. Resultatene er angitt i tabell 2. Vurderingen ble basert på følgende vurderingsskala:

0 = intet
1 = knapt synlig
2 = synlig
3 = signifikant
4 = meget signifikant
5 = ekstremt signifikant

3) Bestemmelse av motstand mot frost/opptining

Frost/opptiningsmotstand ble bestemt ved å underkaste de belagte forstøpte betongproduktene den følgende forsøkssyklusen i 5 dager: 5 timers lagring ved 20°C i vann - 5 timers lagring ved -20°C. Forsøksprøvene ble deretter lagret en uke ved 70°C. Dette utgjør en

syklus. Skaden på belegget (separasjon, adhesjon, glans) ble deretter klassifisert visuelt ved å anvende skalaen nedenfor:

1 = knapt synlig
2 = lett synlig
3 = signifikant
4 = meget signifikant
5 = ekstremt signifikant

Resultatene i tabell 2 ble bestemt etter 5 sykluser.

4) Bestemmelse av blæredannelsestendens

Forsøksproduktene som allerede var bedømt i 1 ble også anvendt for å bestemme blæredannelsestendens. For dette formålet bestemmes blæredannelsestendensen visuelt på det som her er betegnet eksponerte områder (se ovenfor). Resultatene er angitt i tabell 2, og er basert på følgende bedømmelsesskala:

0 = ingen
1 = knapt synlig
2 = lett synlig
3 = signifikant
4 = meget signifikant
5 = ekstremt signifikant

Tabell 3

Produkt nr. [1)]	1 sammenlign.	2 sammenlign.	1	2
Forvitring	2	2	1	1
Adhesjon	2	2	0	0
Frost/opptining	3	4	2	2
Blæredannelse	1	1	1	1

[1)] 1 sammenligning: forstøpt betongprodukt uten mineralbelegg

2 sammenligning: forstøpt betongprodukt med umodifisert mineralbelegg

1: forstøpt betongprodukt med mineralbelegg modifisert med D1

2: forstøpt betongprodukt med mineralbelegg modifisert med D2

5

Patentkrav

1. Anvendelse av vandige polymerdispersjoner omfattende:

A minst én polymer P i form av dispergerte polymerpartikler med en glassovergangstemperatur innenfor området fra -20 til +80°C, hvor polymeren er oppbygget fra etylenisk umettede monomerer M, omfattende:

i) fra 90 til 99,9 vekt-% av minst én hydrofob, monoetylenisk umettet monomer M1, valgt blant styren, butadien, C_1-C_4-alkylesterne av metakrylsyre og C_2-C_{12}-alkylesterne av akrylsyre, og

ii) fra 0,1 til 10 vekt-% av minst én hydrofil, monoetylenisk umettet monomer M2 omfattende opp til 2 vekt-%, basert på den samlede mengden av monomer, av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer som har minst én syregruppe (monomerer M2a), og/eller som omfatter opp til 10 vekt-% av andre hydrofile monomerer M2b,

og

B minst ett emulgeringsmiddelsystem for å stabilisere polymerpartiklene og som omfatter:

a) minst ett salt av en svovelsyrehalvester av en alkoksylert alkohol som har minst én C_4-C_{20}-alkylkjede (salt a), og

b) minst én alkoksylert alkohol som har minst én C_4-C_{20}-alkylkjede (nøytral forbindelse b),

for modifisering av sement-bundne mineralbelegg for betongstøpelegemer.

2. Anvendelse ifølge krav 1, hvor salt a er valgt blant natriumsaltene av svovelsyrehalvestere av etoksylerte C_8-C_{16}-alkanoler med en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad på fra 2 til 50.

3. Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, hvor den nøytrale forbindelse b er valgt blant etoksylerte C_8-C_{16}-alkanoler med en gjennomsnittlig etoksyleringsgrad på fra 5 til 60.

4. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor emulgeringsmiddelsystemet også omfatter et salt av et formaldehydkondensasjonsprodukt av en aromatisk sulfonsyre, idet saltet har en antallsmidlere molekylvekt < 1500.

5. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor ingen vannoppløselig polymer med en antallsmidlere molekylvekt > 1500 er tilstede i den vandige polymerdispersjonen.

6. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor den vandige polymerdispersjonen er fri for ammoniakk.

7. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor monomerene M1 omfatter styren og butadien i et vektforhold på fra 3:1 til 3:2.

8. Anvendelse ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6, hvor polymeren P som monomer M1 inneholder

- minst én kopolymerisert monomer M1a valgt blant styren og metylmetakrylat, og

- minst én kopolymerisert monomer M1b valgt blant etylakrylat, n-butylakrylat og 2-etylheksylakrylat,

hvor forholdet M1a:M1b uttrykt ved vekt, er fra 2:1 til 1:2.

9. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor monomerene M2a er valgt blant monoetylenisk umettede monokarboksylsyrer som inneholder fra 3 til 6 karbonatomer.

10. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor monomerene M2b er valgt blant α,β-monoetylenisk umettede nitriler inneholdende fra 3 til 6 karbonatomer, og amidene og N-metylolamidene av monoetylenisk umettede karboksylsyrer.

11. Anvendelse ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor betongformlegemet som skal belegges er en betongtakstein.

12. Fremgangsmåte for fremstilling av mineralbelagt betongtakstein, omfattende følgende trinn:

3.) fremstilling av en ubelagt, grønn betongtakstein, ved en kjent prosess

4.) påføring av en plastisk, sement-bundet mineralsammensetning på den grønne betongtaksteinen mens steinen fremdeles er fuktig, hvor den plastiske mineralsammensetningen omfatter meget fin sand, sement, minst ett uorganisk fargepigment, minst én vandig polymerdispersjon, konvensjonelle hjelpestoffer og vann, i mengder som sikrer at sammensetningen har plastisk deformerbarhet, og

3.) betongtaksteinen bringes til å herde,

som omfatter valg av den vandige polymerdispersjonen blant vandige polymerdispersjoner definert i et hvilket som helst av krav 1 til 10.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, hvor det valgte forholdet mellom plast og sement i mineralsammensetningen er fra 1:5 til 1:30.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 12 eller 13, hvor, under eller etter herdingen av betongtaksteinen, minst ett vandig beleggingsmateriale basert på en vandig polymerdispersjon påføres på denne overflaten av betongtaksteinen som er utstyrt med mineralbelegget.

15. Betongtakstein med et mineralbelegg, som kan oppnås ved en fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av krav 12 til 14.

16. Betongtakstein ifølge krav 15, hvor tykkelsen av mineralbelegget er fra 1 til 15 mm.