



(12) SØKNAD

(19) NO

(21) 20110514

(13) A1

NORGE

(51) Int Cl.

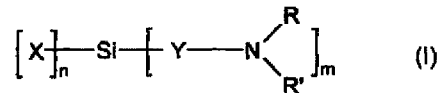
C08G 18/10 (2006.01)  
C08G 18/12 (2006.01)  
C08G 18/28 (2006.01)  
C08G 18/38 (2006.01)  
C04B 41/48 (2006.01)  
C09D 175/04 (2006.01)  
C09J 175/04 (2006.01)

## Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20110514	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2009.10.14 PCT/EP2009/063397
(22)	Inng.dag	2011.04.04	(85)	Videreføringsdag	2011.04.04
(24)	Løpedag	2009.10.14	(30)	Prioritet	2008.10.17, EM, 08166887
(41)	Alm.tilgj	2011.05.12			
(73)	Innehaver	BASF SE, Carl-Bosch-Strasse 38, DE-67056 LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Fikri Emrah Alemdaroglu, Theodor-Storm-Weg 1, DE-49448 STEMSHORN, Tyskland Christian Hagen, Hauptstrasse 93, DE-49448 LEMFÖRDE, Tyskland Marcus Leberfinger, Maalstätte 15, DE-49124 GEORGMARIENHÜTTE, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for belegging, liming og forbindelse av mineralske overflater  
(57) **Sammendrag**

En fremgangsmåte for belegging, for tilklebing eller for binding av overflater av mineralske materialer med en 2-komponent plastharpiks, valgt fra en hydrofob polyuretanharpiks og en hydrofob epoksyharpiks, ved å påføre plastharpiksen til overflaten eller å binde overflatene av de mineralske materialer med plastharpiks og la plastharpiksen herde, hvori plastharpiksen omfatter fra 0,01 til 10 vekt% av 10 én eller flere hydroksy- eller alkoksyaminosilanforbindelser med den generelle formel



hvor:

X uavhengig av hverandre, er OH, CH<sub>3</sub>, O[CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>CH<sub>3</sub>;

15 y er [CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>r</sub>NH[CH<sub>2</sub>]<sub>s</sub>;

R, R' er H, [CH<sub>2</sub>], CH<sub>3</sub> ;

t er 0 - 10;

n er 1 - 3;

P er 0- 5;

20 m er 4 - n;

r, s uavhengig av hverandre, er 1 -10.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for belegging, for tilklebing eller for binding av overflater av mineralske materialer med et plastmateriale, fortrinnsvis med en 2-komponent plastharpiks.

5 Fastgjøring av strandbredder, spesielt damskråninger, er ofte nødvendig for å regulere rennende vassdrag. I tilfellet av en ny konstruksjon og spesielt i tilfellet av renovering av vannveier og demninger, må deler av bredden også vanligvis gjøres fast.

Hittil har kompositter som omfatter pukk og høykvalitetsbetong blitt prefabrikkert og plassert på anvendelsesstedet, med slike renovasjoner som formål. 10 Ved denne prosessen er imidlertid renovering av skadede områder av bredden på stedet ikke mulig. I tillegg har komponentene generelt en meget høy vekt. En ytterligere ulempe med betong er dens mangel på elastisitet og porøsitet. Som et resultat av dette, motstår ikke betongen spenninger, og disse komposittene løsner lett.

15 En mulighet for å renovere skadede områder av bredden på stedet består av anvendelse av herdende tjæreformuleringer eller flytende betong eller flytende mørtel som påføres over steinpukk materialet til damskråningene, for å gjøre pukk materialet fast. Med denne prosessen kan fastgjøring av damskråningene oppnås i en viss tid. Det er imidlertid spesielt den økologiske ulempe at fenol- eller andre miljømessig skadelige forbindelser kan frigjøres fra tjæren over tid. 20

Anvendelse av polyuretaner for å fremstille støpte legemer med mineralske bestanddeler og for å gjøre steinlag faste, spesielt ved gruvedrift, er likeledes kjent. I én utførelsesform av denne prosessen, blir formlegemer fremstilt ved å innføre stein, fortrinnsvis pukk, inn i en form og påføre den flytende reaksjons- 25 blandingen av utgangskomponentene til polyuretanet derpå. Formlegemene som dannes etter herding kan plasseres på damskråningen.

WO 2006/134136 beskriver en fremgangsmåte hvor, i et første trinn, de flytende utgangskomponenter av et 2-komponentplastmateriale blir blandet med steiner i et blandeapparat og, i et andre trinn, påføres denne blandingen på den 30 del av bredden som skal fastgjøres eller til konstruksjoner som minst delvis befinner seg i vann i bevegelse, så som støtte- og konstruksjonselementer eller blandingen blir innført i en form hvor plastmaterialet herder. Det anvendte plastmaterialet er et kompakt hydrofobt polyuretan som kan oppnås ved

omsetning av polyisocyanater med en polyolkomponent, polyolkomponenten omfatter en polyol kjent fra fettkjemi og en fenolmodifisert aromatisk hydrokarbonharpiks, fortrinnsvis en fenol-modifisert kumaron-indenharpiks.

5 En ulempe med denne fremgangsmåten er at bare visse typer av stein som har en lav overflatespenning og en lav vannabsorpsjon kan tilklebes. Eksempler er basalt eller kalkstein. Steinsorter som har en høy overflatespenning og høy vannabsorpsjon, så som granitt, kan ikke tilklebes.

10 WO 2006/134147 beskriver en fremgangsmåte hvor bredder, skrenter, skråninger eller konstruksjoner fastgjøres og sikres ved kompositter som omfatter en epoksyharpiks og løse mineralpartikler. I et første trinn kan dermed de flytende utgangskomponenter av en epoksyharpiks blandes med mineralpartikler i et blandeapparat og, i et andre trinn, kan denne blandingen påføres på delen av bredden som skal fastgjøres eller til konstruksjoner som minst delvis befinner seg i vann som beveger seg, så som støtte- og konstruksjonselementer. Videre  
15 beskriver denne WO-publikasjonen at blandingen av epoksyharpiksen med mineralpartikler blir innført i en form og epoksyharpiksen tillates å herde. Formlegemet som oppnås blir deretter montert på delen av bredden som skal fastgjøres eller på konstruksjoner som minst delvis befinner seg i vann som beveger seg, så som støtte- og konstruksjonselementer. Herding av blandingene  
20 som omfatter harpiks og mineralpartikler under vann er ikke beskrevet.

De ytre konstruksjonsvegger er utsatt for aldring over tid. Som et resultat av miljøpåvirkning, men også på grunn av skade, så som graffiti, blir bygningene dårligere over tid. Således må skitt på sensitive substrater ofte fjernes innen området fasadevasking, monumentbehandling og restaurering av naturstein. I  
25 tilfellet med store arealer, blir dette vanligvis utført ved hjelp av vannspyling, men fortrinnsvis ved sandblåsing. For å forhindre ytterligere rask forurensning av overflatene som kan forekomme, kan overflaten bli forseglet etter blåsing.

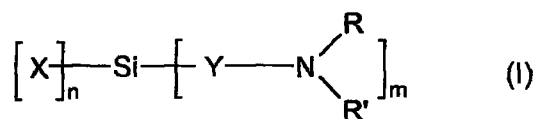
WO 2007/104659 beskriver en fremgangsmåte hvor overflaten først frigjøres fra skitt, fortrinnsvis ved hjelp av vannspyling eller spesielt sandblåsing og  
30 et kompakt hydrofobt polyuretan basert på alifatiske polyisocyanater blir deretter påført på overflaten. Hydrofobisiteten til de anvendte polyuretanene blir frembrakt ved tilsetning av hydroksylfunksjonelle komponenter kjent fra fettkjemi til polyolkomponenten i polyuretansystemet. Fortrinnsvis omfatter nevnte komponent også

en fenol-modifisert aromatisk hydrokarbonharpiks, spesielt en inden-kumaron harpiks. Videre krever polyuretansystemet en katalysator for herding, for eksempel en aminkatalysator eller en metallkatalysator, for eksempel basert på tinn, sink eller vismut.

5 En ulempe med denne prosessen er at polyuretanharpikser basert på alifatiske polyisocyanater har en lav styrke og mekanisk stabilitet.

Det er et formål ifølge oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for belegging, for tilklebing eller for binding av overflater av mineralske materialer med et plastmateriale, fortrinnsvis med en 2-komponent plastharpiks, valgt fra en hydrofob polyuretanharpiks og en hydrofob epoksyharpiks, ved å påføre plastharpiksen på overflaten eller å binde overflatene av mineralske materialer med plastharpiksen og tillate plastharpiksen å herde, hvor den fullstendige herding av plastharpiksen også kan utføres under vann. Det er spesielt et formål å tilveiebringe en slik fremgangsmåte som er egnet for alle typer mineraler, dvs. også for de som har høy overflatespenning og vannabsorpsjon, så som for eksempel granitt.

Formålet blir oppnådd ved en fremgangsmåte for belegging, for tilklebing eller for binding av overflater av mineralske materialer med en 2-komponent plastharpiks, valgt fra en hydrofob polyuretanharpiks og en hydrofob epoksyharpiks, ved å påføre plastharpiksen til overflaten eller å binde overflatene av de mineralske materialer med plastharpiks og la plastharpiksen herde, hvori plastharpiksen omfatter fra 0,01 til 10 vekt% av én eller flere hydroksy- eller alkoksyaminosilanforbindelser med den generelle formel (I)



25 hvor:

X uavhengig av hverandre, er OH, CH<sub>3</sub>, O[CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>CH<sub>3</sub>;

y er [CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>r</sub>NH[CH<sub>2</sub>]<sub>s</sub>;

R, R' er H, [CH<sub>2</sub>], CH<sub>3</sub> ;

t er 0 - 10;

30 n er 1 - 3;

P er 0- 5;

m er 4 - n;

r, s uavhengig av hverandre, er 1 -10.

5 Generelt er alkoksyaminosilanforbindelsen (I) en trihydroksy-, dialkoksy- eller trialkoksyaminosilanforbindelse. Foretrukne alkoksyrester X er metoksy og etoksy. Aminogruppen må være en aminogruppe som er reaktiv med isocyanat-

10 Alkoksyaminosilanforbindelsen (I) er fortrinnsvis en trihydroksyaminosilanforbindelse eller en trialkoksyaminosilanforbindelse,  $X = OH$  eller  $O[CH_2]_pCH_3$  og p er 0 eller 1 i formel (I). Videre er alkoksyaminosilanforbindelsen (I) fortrinnsvis en alkoksydiaminosilanforbindelse, Y er  $[CH_2]_rNH[CH_2]_s$  og r, s er like eller forskjellige og er 1 eller 2 i formel (I). Eksempler er  $[CH_2]_3NH[CH_2]_2$ ,  $[CH_2]_2NH[CH_2]_2$ ,  $[CH_2]NH[CH_2]$ ,  $[CH_2]_3NH[CH_2]_3$ ,  $[CH_2CH(CH_3)CH_2]NH[CH_2]_2$  og  $[CH_2]_2NH[CH_2]_3$

15 Spesielt er alkoksyaminosilanforbindelsen (I) en trialkoksydiaminosilanforbindelse,  $X = O[CH_2]_pCH_3$  hvor p er 0 eller 1 og Y er  $[CH_2]_rNH[CH_2]_s$  der r, s er like eller forskjellige og er 1 eller 2 i formel (I).

Spesielt foretrukne alkoksyaminosilanforbindelser (I) er 3-trietoksysilylpropylamin, N-(3-trihydroksysilylpropyl)etylendiamin, N-(3-trimetoksysilylpropyl)etylendiamin og N-(3-metyldimetoksymetylsilyl-2-metylpropyl)etylendiamin.

20 2-komponent plastmaterialene blir fremstilt fra flytende utgangskomponenter og herder for å gi faste plastmaterialer. Fortrinnsvis er plastmaterialene kompakte, dvs. de omfatter praktisk talt ingen porer. Sammenlignet med cellulære plastmaterialer utmerker kompakte plastmaterialer seg ved større mekanisk stabilitet. Bobler inne i plastmaterialet kan forekomme og er vanligvis ikke kritisk. Imidlertid bør de så langt som mulig minimaliseres.

25 Videre er plastmaterialene hydrofobe. Dermed blir nedbrytning av plastmaterialene av vannet undertrykket.

30 I en utførelsesform ifølge oppfinnelsen er 2-komponent plastharpiksen en polyuretanharpiks som kan oppnås ved å blande en polyisocyanatkomponent (i) med en polyolkomponent (ii). Vanligvis er alkoksyaminosilanforbindelsen til stede i polyolkomponenten(ii).

Innholdet av alkoksyaminosilanforbindelsen (I) i polyuretanharpiksen er fra 0,05 til 80 vekt%, fortrinnsvis fra 0,075 til 10 vekt% og spesielt fra 0,01 til 0,2 vekt%.

5 Generelt gir alkoksyaminosilanforbindelsen (I) binding av den hydrofobe harpiks til den hydrofile overflate av mineralene. Bindingen til den mineralske overflate er forårsaket av silanolgrupper, som er dannet ved hydrolyse av alkoksyaminosilanene. Bindingen til harpiksen er forårsaket av den reaktive amino-gruppen til alkoksyaminosilanet.

10 Syntesekomponenter for polyuretanene er forbindelser som har frie isocyanatgrupper (polyisocyanater (i)) og forbindelser som har grupper som er reaktive med isocyanatgrupper. Den sistnevnte blir også referert til nedenfor som polyolkomponent (ii). Grupper som er reaktive med isocyanatgrupper er spesielt hydroksylgrupper eller aminogru-  
15 perer. Hydroksylgrupper er foretrukne siden aminogruppene er meget reaktive og reaksjonsblandingen må derfor prosesseres raskt.

Polyisocyanater (i) som kan anvendes er alle de polyisocyanater, blandinger og prepolymere som har minst to isocyanatgrupper som er flytende ved romtemperatur. I en utførelsesform ifølge oppfinnelsen blir aromatiske polyisocyanater anvendt, spesielt fortrinnsvis isomerer av toluendiisocyanat (TDI)  
20 og av difenylmetan diisocyanat (MDI), spesielt blandinger av MDI og polyfenylenpolymetylen polyisocyanater (rå-MDI). Polyisocyanatene kan også modifiseres, for eksempel ved innføring av isocyanuratgrupper og spesielt ved innføring av uretanger. De sistnevnte forbindelser blir fremstilt ved omsetning av polyisocyanater med mindre enn den støkiometriske mengde av forbindelser  
25 som har minst to aktive hydrogenatomer og refereres vanligvis til som NCO pre-polymerer. Deres NCO-innhold er generelt i området fra 2 til 29 vekt%.

I en ytterligere utførelsesform blir alifatiske polyisocyanater anvendt. Foretrukne alifatiske polyisocyanater er heksametylendiisocyanat (HDI) og isoforondiisocyanat (IPDI). På grunn av den høye flyktighet til de alifatiske polyisocyanater blir de generelt anvendt i form av deres reaksjonsprodukter,  
30 spesielt som biureter, allofanater eller isocyanurater.

Polyolkomponenten (ii) omfatter meget alminnelige forbindelser som har minst to hydrogenatomer reaktive med isocyanatgrupper. Disse er poly-

funksjonelle alkoholer (polyoler) eller - mindre fortrinnsvis – polyfunksjonelle aminer.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er kompakte polyuretaner som anvendes de som har en hydrofob utrustning. Hydrofobisitet kan oppnås spesielt ved hydroksyl-funksjonelle komponenter kjent fra fettkjemi i polyolkomponenten(ii).

I en foretrukket utførelsesform omfatter polyolkomponenten(ii) til polyuretanet derfor én eller flere polyoler kjent fra fettkjemi. Slike polyoler kjent fra fettkjemi kan oppnås fra animalsk eller vegetabilsk fett og oljer.

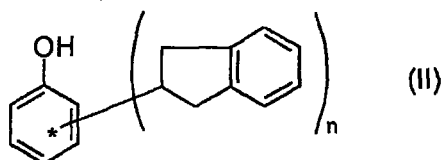
Det er flere kjente hydroksyl-funksjonelle komponenter som er kjent fra fettkjemi og kan anvendes som polyoler kjent fra fettkjemi. Eksempler er ricinusolje, oljer modifisert med hydroksylgrupper, så som druekjerneolje, svart kumminolje, gresskarkjerneolje, agurkurtkjerneolje, soyaolje, hvetekimolje, rapsfrøolje, solsikkeolje, jordnøttolje, aprikoskjerneolje, pistasjnøttolje, mandelolje, olivenolje, macadamianøttolje, avokadoolje, tindvedolje, sesamolje, hasselnøttolje, nattlysolje, villroseolje, hampolje, fargetistelolje, valnøttolje, fettsyreestere modifisert med hydroksylgrupper og basert på myristoleinsyre, palmitoleinsyre, oleinsyre, vaccensyre, petroselinisyre, gadoleinsyre, erukasyre, nervonsyre, linolsyre, linolensyre, stearidonsyre, arakidonsyre, timnodonsyre, docosahexaensyre og cervonsyre. Ricinusolje og dens reaksjonsprodukter med alkyleneoksid eller keton-formaldehydharpikser blir fortrinnsvis anvendt her. Sistnevnte forbindelser blir solgt, for eksempel av Bayer AG under navnet Desmofen" 1150.

En ytterligere fortrinnsvis anvendt gruppe med polyoler kjent fra fettkjemi kan oppnås ved ringåpning av epoksiderte fettsyreestere med samtidig omsetning med alkoholer og eventuelt påfølgende ytterligere omestningsreaksjoner. Innføringen av hydroksylgrupper i oljer og fett blir utført i hovedsak ved epoksidring av den olefinske dobbeltbindingen til stede i disse produkter, fulgt av omsetning av de resulterende epoksidgrupper med enverdig eller flerverdig alkohol. Epoksidringen blir derved omdannet til en hydroksylgruppe eller, i tilfellet med polyfunksjonelle alkoholer, til en struktur som har et større antall OH-grupper. Siden oljer og fett generelt er glyserylestere, finner også parallelle omestningsreaksjoner sted under de ovennevnte reaksjoner. Forbindelsene som således blir oppnådd har fortrinnsvis en molekylvekt i området fra 500 til 1500 g/mol. Slike produkter er tilgjengelige, for eksempel fra Henkel.

Polyolkomponenten omfatter fortrinnsvis minst 50 vekt%, spesielt minst 75 vekt%, av polyolene kjent fra fettkjemi.

I en spesielt foretrukket utførelsesform omfatter polyolkomponenten (ii) også, i tillegg til polyolen kjent fra fettkjemi, minst én fenol-modifisert aromatisk hydrokarbonharpiks, spesielt en inden-kumaron harpiks. Disse polyuretaner og deres syntesekomponenter har en meget høy hydrofobisitet.

Fortrukne anvendte fenol-modifiserte aromatiske hydrokarbonharpikser som har en terminal fenolgruppe er fenol-modifiserte inden-kumaron harpikser, spesielt fortrinnsvis industrielle blandinger av aromatiske hydrokarbonharpikser, spesielt de som omfatter, som en vesentlig bestanddel, forbindelser med den generelle formel(II)



hvor n er fra 2 til 28. Slike produkter er kommersielt tilgjengelige og tilbys, for eksempel av Rütgers VFT AG under handelsnavnet NOVARES®.

De fenolmodifiserte aromatiske hydrokarbonharpikser, spesielt fenol-modifisert indenkumaron harpikser har generelt et OH-innhold fra 0,5 til 5,0 vekt%.

Polyolen som er kjent fra fettkjemi og den fenolmodifiserte aromatiske hydrokarbonharpiksen, spesielt inden-kumaron harpiksen, blir fortrinnsvis anvendt i et vektforhold fra 100 :1 til 100: 50.

Polyolkomponenten (ii) omfatter fortrinnsvis til sammen minst 55 vekt%, spesielt minst 80 vekt% av polyoler kjent fra fettkjemi og av de fenolmodifiserte aromatiske hydrokarbonharpikser.

Sammen med nevnte forbindelser kan polyolkomponenten (ii) omfatte ytterligere forbindelser som har minst to aktive hydrogenatomer. På grunn av deres høye hydrolysestabilitet er polyeteralkoholer foretrukket. Disse blir fremstilt ved vanlige og kjente prosesser, generelt ved en addisjonsreaksjon av alkylenoksid med H-funksjonelle initiatorer. De samtidig anvendte polyeteralkoholer har fortrinnsvis en funksjonalitet på minst 3 og et hydroksyltall på minst 400 mg KOH/g, fortrinnsvis minst 600 mg KOH/g, spesielt i området fra 400 til 1000 mg KOH/g. Deres fremstilling blir utført ved en vanlig rute ved å omsette minst

trifunksjonelle initiatorer med alkyleneoksid. Alkoholer som har minst tre hydroksylgrupper i molekylet, kan fortrinnsvis anvendes som initiatorer, for eksempel glyserol, trimetylolpropan, pentaerytritol, sorbitol eller sukrose. Alkyleneoksidet som anvendes er fortrinnsvis propylenoksid.

5 Polyisocyanatkomponenten (i) og polyolkomponenten (ii) kan omfatte ytterligere vanlige bestanddeler, for eksempel katalysatorer og vanlig hjelpemidler og tilsatzstoffer. Spesielt bør tørkemidler, for eksempel zeolitter, settes til reaksjonsblandingen for å unngå anrikningen av vann i komponentene og dermed skumming av polyuretanene. Tilsetningen av disse substanser blir fortrinnsvis gjort 10 til polyolkomponenten (ii). For å forbedre langtidsstabiliteten til komposittene er det videre fordelaktig å tilsette midler for å forhindre angrep av mikrober. Tilsetning av UV-stabiliseringsmidler eller pigmenter er videre fordelaktig for å unngå sprøhet av støpelegemene.

De anvendte polyuretanene kan i prinsippet fremstilles uten tilstedeværelsen av katalysatorer. Katalysatorer kan anvendes samtidig for å forbedre herdingen. Katalysatorer som velges bør fortrinnsvis være de som resulterer i så lang reaksjonstid som mulig. På grunn av dette er det mulig for reaksjonsblandingen å forbli flytende i lang tid. Som beskrevet er det i prinsippet også mulig 15 å virke helt uten en katalysator.

20 Polyisocyanatkomponenten (i) blir omsatt med polyolkomponenten (ii) vanligvis i et forhold slik at det støkiometriske overskudd av isocyanatgrupper i forhold til de grupper av polyolkomponentene som er reaktive med isocyanatgrupper er minst 5%, fortrinnsvis fra 5 til 60%.

De hydrofobe polyuretaner utmerker seg ved spesielt god prosesserbarhet. Således viser disse polyuretaner spesielt god adhesjon, spesielt til fuktige 25 substrater, så som våt stein, spesielt granittpukk. Polyuretanene herder for å gi praktisk talt kompakte produkter til tross for tilstedeværelsen av vann. De kompakte polyuretaner som anvendes utviser fullstendig kompakt utherdning selv i tynne lag.

30 Polyuretanene, som fortrinnsvis er basert på de ovennevnte aromatiske polyisocyanater, er derfor usedvanlig godt egnet for fastgjøring av damskråninger, spesielt dammer og demninger. Bindingen mellom stein og polyuretan er meget sterk. Videre er det, spesielt med anvendelse av meget hydrofobe polyuretaner,

praktisk talt ingen hydrolytisk nedbrytning av polyuretanene og således meget lang varighet for damskråningene som er fastgjort ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

5 Polyuretaner anvendt for belegging av overflater er fortrinnsvis kompakte og transparente, for å unngå visuell svekkelse av overflatene, spesielt i tilfellet av bygningsfasader. Av samme grunn blir polyuretaner basert på en alifatisk polyisocyanat fortrinnsvis anvendt for dette formål siden disse, i motsetning til polyuretaner basert på aromatiske polyisocyanater, ikke gulner over tid.

10 I en ytterligere utførelsesform ifølge oppfinnelsen er 2-komponent plastharpiksen en epoksyharpiks som kan oppnås ved å blande en hydrofob komponent (i) som omfatter epoksygrupper og en herdekomponent (ii). Vanligvis er alkoksyaminosilanforbindelsen til stede i herdekomponenten (ii).

Innholdet av alkoksyaminosilanforbindelsen (I) i epoksyharpiksen er fra 0,05 til 10 vekt%, fortrinnsvis fra 0,075 til 1 vekt% og spesielt fra 0,1 til 0,5 vekt%.

15 Fortrukne anvendte forbindelser som omfatter epoksygrupper er forbindelser som har minst to epoksygrupper og er flytende ved romtemperatur. Det er også mulig å anvende blandinger av forskjellige forbindelser som omfatter epoksygrupper. Fortrinnsvis er disse forbindelser hydrofobe eller blandningene omfatter minst én forbindelse som omfatter epoksygrupper som er hydrofobe. 20 Slike hydrofobe forbindelser blir oppnådd, for eksempel ved en kondensasjonsreaksjon av bisfenol A eller bisfenol F med epiklorhydrin. Disse forbindelser kan anvendes individuelt eller som blandinger.

I en utførelsesform blir blandinger av ovennevnte hydrofobe forbindelser som inneholder epoksygrupper med selv-emulgerbare hydrofile forbindelser som 25 omfatter epoksygrupper anvendt. Disse hydrofile forbindelser blir oppnådd ved å innføre hydrofile grupper inn i hovedkjeden av forbindelsen som omfatter epoksygrupper. Slike forbindelser og fremgangsmåter for fremstilling av dem er beskrevet, for eksempel i JP-A-7-206982 og JP-A-7-304853.

30 Forbindelser som katalyserer homopolymerisasjonen av forbindelsene som omfatter epoksygrupper eller som gjennomgår en kovalent reaksjon med epoksidgruppene eller de sekundære hydroksylgruppene, så som polyaminer, polyaminoamider, ketiminer, karboksylsyreanhydrider og melamin-formaldehyd, urinstoff-formaldehyd og fenol-formaldehydaddukter, virker som herdemidler. Ketiminer,

som kan oppnås ved å omsette en forbindelse som har primære eller sekundære aminogrupeer, så som dietyltriamin, trietyltetramin, propylendiamin eller xylylendiamin, med en karbonylforbindelse, så som aceton, metyletylketon eller isobutylmetylketon, alifatiske, alicykliske og aromatiske polyaminforbindelser og polyamidforbindelser blir fortrinnsvis anvendt. Ketiminer eller kompatible blandinger som omfatter ketiminer, anvendes spesielt fortrinnsvis som herdemidler.

Forholdet mellom reaktive grupper i herdemiddelet og epoksygrupper er fortrinnsvis fra 0,7: 1 til 1,5 : 1, spesielt fortrinnsvis fra 1,1 : 1 til 1,4 : 1.

I tillegg kan ytterligere additiver, så som løsningsmidler, reaktive fortynningsmidler, fyllmidler og pigmenter, tilsettes under fremstillingen av epoksyharpiksene, i tillegg til forbindelsene som omfatter epoksygrupper og herdemidlene anvendt. Slike additiver er kjent for fagfolk på området.

Noen foretrukne anvendelsesområder av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir beskrevet nedenfor.

Ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan løse mineralpartikler, så som steiner, bli bundet, hvilket gir en kompositt. Den flytende plast eller de flytende utgangskomponenter av 2-komponent plastmaterialet kan blandes med steiner og, i et andre trinn, kan denne blandingen påføres på en del av en strandbredde som skal fastgjøres eller til byggverk som befinner seg minst delvis til stede i rennende vann, så som støtte- og konstruksjonselementer, eller blandingen kan innføres i en støpeform og plastmaterialet kan deretter herde.

Kompositten som omfatter plastmaterialet og de løse steinene kan produseres ved å:

- a) blande de løse steiner med flytende utgangskomponenter av plastmaterialet i en blander,
- b) tømme denne blandingen fra blanderen,
- c) herde plastmaterialet.

De løse steinene er fortrinnsvis pukk, spesielt fortrinnsvis granittpukk. Steinene har en størrelse fra 1 til 50 cm, fortrinnsvis fra 1 til 20 cm, spesielt fortrinnsvis fra 2 til 5 cm, spesielt fra 2,5 til 6,5 cm.

Blandere som kan anvendes for blanding av de løse steinene med utgangskomponentene av plastmaterialet er i prinsippet alle typer av blandere med hvilke

hovedsakelig fullstendig fukting av steinene med de flytende utgangskomponenter av plastmaterialet er mulig. Blandere som består av en åpen beholder, for eksempel en trommel, som fortrinnsvis er utstyrt med innebygde deler, har vist seg spesielt egnet. For blanding kan trommelen enten bli rotert eller de innebygde deler kan beveges.

Slike blandere er kjent og blir anvendt, for eksempel i bygningsindustri for fremstilling av betongblandinger.

I en utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir blandingen av steinene med de flytende utgangskomponentene av plastmaterialet utført kontinuerlig. For dette formål blir steinene og de flytende utgangskomponenter av plastmaterialet ført kontinuerlig inn i blanderen og de fuktete steinene tømmes kontinuerlig. I denne prosedyren må det sikres at utgangsmaterialene forblir i blanderen inntil tilstrekkelig fukting av steinene finner sted. Hensiktsmessig kan et slikt blandeutstyr beveges langs områdene som skal fastgjøres ved en hastighet slik at steinene som er fuktet med de flytende utgangskomponenter av plastmaterialet tømmes fra blanderen i mengden som er nødvendig for fastgjøring. Det er også mulig å operere den kontinuerlige blandingsanordningen på en stasjonær måte og å transportere de fuktete steiner tømt fra blanderen til ønsket plassering.

I en ytterligere utførelsesform av den kontinuerlige konfigurasjon av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan blanderen være en roterende trommel til hvilken steiner kontinuerlig tilføres. Denne trommel er utstyrt med dyser som fordeler utgangskomponentene av plastmaterialet kontinuerlig på steinene. Her sikrer rotasjonen av trommelen grundig blanding av plastmaterialet og steinene. Plast/stein-komposittene blir deretter tømt kontinuerlig gjennom en åpning i enden av trommelen. Den roterende trommel kan være horisontal eller skråstilt i forskjellige vinkler for å transportere den utstrømmende mengden.

I en ytterligere utførelsesform av den kontinuerlige fremgangsmåte, blir steinene transportert kontinuerlig på et transportbånd som blir drevet gjennom en tunnel. Denne har åpninger via hvilke utgangsmaterialene til plastmaterialet tømmes kontinuerlig på steinene. Ved enden av transportbåndet faller steinene deretter inn i en åpen blandetrommel som tømmer kompositten ved en justerbar transporthastighet.

Tykkelsen av laget som omfatter kompositten er fortrinnsvis minst 10 cm siden den mekaniske stabilitet ved mindre tykkelser ofte ikke blir tilstrekkelig. Maksimal tykkelse er avhengig av de lokale omstendigheter og kan for eksempel være opptil 5 meter.

5 Ved fremstillingen av støpte legemer innføres blandingen av de løse steinene med flytende utgangskomponenter av plastmaterialet, etter blanding, inn i en støpeform som fortrinnsvis er åpen på toppen og hvor plastmaterialet herder. Komposittelegemene som således dannes kan påføres på bredden.

10 Blandingstiden bør minst være slik at steinene fuktes så fullstendig som mulig med den flytende blandingen og maksimalt så lenge at plastmaterialet ennå ikke herdes.

15 Det er også mulig å anvende steiner som har løselig festede urenheter på deres overflate. Som et resultat av den mekaniske belastning under blandingsprosessen fjernes disse urenheter fra overflaten av steinene og kan derfor ikke lenger negativt påvirke adhesjonen av steinene til hverandre.

20 I en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan sand påføres på overflaten av formlegemet. For at sanden skal kunne festes til overflaten bør anvendelsen av sand utføres før fullstendig utharding av plastmaterialet. Hvilken som helst ønsket sand kan anvendes. Nevnte sand kan være naturlig sand eller syntetisk sand, så som granulert slagg eller knust slaggsand. I en foretrukket utførelsesform blir kvartssand anvendt.

25 Den røe overflate forårsaket av sanden fremmer etablering av livsformer, så som planter og moser, på de påførte formlegemer. Dette kan være fordelaktig, for eksempel når formlegemene blir påført i naturvernsområder.

Forholdet mellom plast og stein er valgt minst slik at tilstrekkelig styrke for kompositten blir sikret. De nøyaktige mengder avhenger også for eksempel av størrelsen av de mineralske materialer og tykkelsen av og belastningen på formlegemene i de respektive deler av bredden.

30 En ytterligere potensiell anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er beskyttelsen av strukturer som er til stede minst delvis i bevegelig vann fra såkalt underjordisk erosjon. Dette forstås i betydningen lokal utdypning av de strømmende vannlegemer, spesielt til elveleiet, generelt hvor det er en sterk vannføring i smale strekninger, ofte også ved bropilarer, hvor fundamentene

angripes på grunn av opphopning og den påfølgende skarpere gradient på grunn av roterende strøm, den såkalte motstrøm. Samme effekt finnes, for eksempel i tilfellet av støtte- eller bro Pilarer til vann- og/eller pongtongbroer, havne- installasjoner, så som flytende, fikserte moloer, landingsbrygger eller tørrdokker, i 5 tilfellet av kai-installasjoner, båthus, elvemurer, borerigger, offshoreinstallasjoner, så som vindenergiinstallasjoner, marine navigeringshjelpemidler, fyrtårn eller måleplattformer, hydroelektriske kraftstasjoner, tunneler eller pælesystemer.

Som et resultat av systemet med åpninger i komposittlegemene som kan absorbere den hydrodynamiske energi, brytes således bølgeenergi eller 10 strømningsenergi og fører følgelig til hovedsakelig mindre underjordisk erosjon, skade på strukturer kan unngås og belastningskapasiteten til støtte- og konstruksjonselementer kan økes.

Det mineralske materiale kan være vegger av strukturer som er overflate- vasket i et første trinn og belagt med 2-komponent plastmaterialet i et andre trinn.

15 Overflaten blir fortrinnsvis først frigjort fra skitt ved vannspyling eller spesielt sandblåsing og det oppfinneriske hydrofobe polyuretan eller epoksyharpiks blir deretter påført på overflaten.

En transparent, kompakt hydrofob polyuretan basert på en alifatisk polyiso- cyanat blir fortrinnsvis anvendt.

20 Påføringen av polyuretan på overflaten kan utføres på en vanlig og kjent måte, fortrinnsvis ved påsprøyting. Tykkelsen av polyuretanlaget er fortrinnsvis fra 0,5 mm til 1 cm, spesielt fra 0,5 cm til 3 mm.

Harpiksene ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved bedre væting og bedre adhesjon til de mineralske overflater. Spesielt blir overflater av materialer som har 25 en høy overflatespenning, så som granitt, også fuktet. Harpiksene er ufølsomme mot fuktighet på de mineralske overflater. Videre er ikke tilstedeværelsen av en ytterligere katalysator absolutt nødvendig for herding.

De mineralske materialer kan være deler av strukturer, dammer og demninger og sprekker og hulrom til stede i disse deler kan bli fylt med 2- 30 komponent platharpiksene.

For eksempel kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes for å stabilisere dammer og demninger, sprekker eller hulrom til stede i dammene og demninger blir fylt med et hydrofobt polyuretan.

Det hydrofobe polyuretanet kan fortrinnsvis være et kompakt polyuretan. Det er imidlertid også mulig å anvende et hydrofobt polyuretanskum som har en densitet i området fra 200 til 1000 kg/m<sup>3</sup>. I tilfellet av en høyere densitet er den mekaniske stabilitet til skummet ofte ikke lenger garantert.

5 Alifatiske isocyanater, for eksempel heksametylendiisocyanat (HDI), isoforondiisocyanat (IPDI) eller reaksjonsproduktene derav med seg selv, for eksempel med innføring av uretdion eller isocyanuratgrupper, kan anvendes som polyisocyanatkomponent (i). Aromatiske polyisocyanater blir imidlertid fortrinnsvis anvendt, spesielt fortrinnsvis isomerer av toluendiisocyanat (TDI) og av difenyl-  
10 metandiisocyanat (MDI), spesielt blandinger av MDI og polyfenylenpolymetylenpolyisocyanater (rå-MDI). Polyisocyanatene kan også modifiseres, for eksempel ved innføring av isocyanuratgrupper og spesielt ved innføring av uretangrupper. De sistnevnte forbindelser blir fremstilt ved omsetning av polyisocyanater med mindre enn den støkiometriske mengde av forbindelser som har minst to aktive  
15 hydrogenatomer og blir vanligvis referert til som NCO-prepolymerer. Deres NCO-innhold er generelt i området fra 2 til 29 vekt%.

For renovering av skadede dammer og demninger blir de flytende utgangskomponenter av polyuretanene, dvs. polyisocyanatkomponenten (i) og polyolkomponenten (ii), påført hvor et skadet område er til stede, hvor de herder,  
20 for å gi polyuretan.

I tilfellet av skade på overflaten blir de flytende utgangskomponenter av polyuretanene påført manuelt, via et blandehode eller ved hjelp av en sprøytepistol, avhengig av nødvendig mengde. For fylling av hulrom i det indre av dammene eller demningene kan de flytende utgangskomponenter av poly-  
25 uretanene innføres i det indre av demningene, for eksempel ved hjelp av et blandehode og en lanse.

Oppfinnelsen er forklart mer detaljert ved de følgende eksempler.

### Eksempler

Polyol: hydroksylfunksjonell komponent kjent fra fettkjemi og basert på  
30 ricinusolje, reaksjonsprodukter av ricinusolje med et ketonformaldehydharpiks, OH-tall 170

Isocyanat: polymert diisocyanatodifenylnmetan (PMDI)

Additiv 1: silikon antiskum

Additiv 2: N-(3-(trimetoksysilyl)propyl)etylendiamin

#### Sammenligningseksempel

93 vektdeler av polyol, 6,95 vektdeler av et zeolitt tørkemiddel, ricinusolje med 50% styrke og 0,05 vektdeler av et additiv 1 ble blandet, for å gi en polyol-

5 komponent. 83,7 vektdeler av isocyanat ble satt til denne fremstilte polyol-

komponenten og komponentene ble grundig blandet. En 2 mm plate ble fremstilt fra blandingen av komponentene for å analysere Shore-D, bruddforlengelse, strekkstyrke og glassovergangstemperatur Tg. Videre ble komposittelegemer produsert fra polyuretanharpiksen med basaltpukk. For dette formål ble basaltpukk

10 innført i en åpen støpeform som har dimensjonene 15 cm x 15 cm x 15 cm. Den flytende blandingen av komponentene ble fordelt jevnt over basaltpukk ved hjelp av en vannkanne. Den flytende reaksjonsblanding som har en meget lang reaksjonstid fuktet steinen og impregnerte hele pukkstedet. Det kompakte polyuretanet herdet uten bobler og ga en sterk binding til granittpukk materialet.

15 Resultatene av målingene er oppsummert i tabellen.

#### Eksempel (ifølge oppfinnelsen)

93 vektdeler av polyol, 6,85 vektdeler av et zeolitt tørkemiddel, ricinusolje med 50% styrke og 0,05 vektdeler av et additiv 1 ble blandet, hvilket gir en polyol-

20 komponent. 0,1 vektdeler av additiv 2 ble satt til denne blandingen og polyol-

komponenten ble således fullstendig. 83,7 vektdeler av isocyanat ble satt til denne fremstilte polyolkomponent og komponentene ble grundig blandet. En 2 mm plate ble fremstilt fra blandingen av komponentene for å analysere Shore-D, bruddforlengelse, strekkstyrke og glassovergangstemperatur Tg. Videre ble komposittelegemene fremstilt fra polyuretanharpiksen med basaltpukk. For dette formål ble

25 basaltpukk innført i en åpen støpeform som har dimensjonene 15 cm x 15 cm x 15m. Den flytende blandingen av komponentene ble fordelt jevnt over basaltpukk materialet ved hjelp av en vannkanne. Den flytende reaksjonsblanding som har en meget lang reaksjonstid fuktet steinen og impregnerte hele pukkstedet. Det kompakte polyuretan herdet uten bobler og ga en sterk binding til granittpukk-

30 materialet. Resultatene av målingene er oppsummert i tabellen.

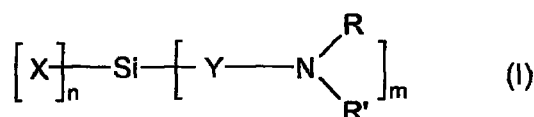
<b>System</b> Egenskaper	<b>Standard system i henhold til sammenligningseksempel</b>		<b>Eksempel(i henhold til oppfinnelsen)</b>	
Shore-D hardhet i henhold til DIN 53505	70		66	
Bruddforlengelse i henhold til DIN 53504	70%		70%	
Strekstyrke i henhold til DIN 53504	22 MPa		22MPa	
Tg / maks. G'' i henhold til ISO 6721-2	35°C		35 °C	
Herdetid <sup>1</sup>	37 minutter		26 minutter	
	Granitt	Basalt	Granitt	Basalt
Fukting				
Tørrherding	fullstendig	fullstendig	fullstendig	fullstendig
Herding under vann	ca. 10%	ca.85%	fullstendig	fullstendig
Trykkfasthet <sup>2</sup>	5890 N	11102 N	12695 N	23793N
Herding under vann				

<sup>1</sup> Oppnåelse av viskositet på 20 000 mPas ved en temperatur på 25°C, målt ved anvendelse av en Haake VT 500 viskosimeter med målekopp i henhold til MV DIN B og rotor i henhold til MV DIN 53019/180 3219

5 <sup>2</sup> Testbetingelser for trykkarakteriserende test: forlast 5 N, testhastighet 50 mm/min, lastutkoblingsterskel 1000 N

## P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for belegging, for tilklebing eller for binding av overflater av mineralske materialer med en 2-komponent plastharpiks ved å påføre  
 5 plastharpiksen til overflaten eller å binde overflatene av de mineralske materialer med plastharpiks og la plastharpiksen herde, hvori plastharpiksen omfatter fra 0,01 til 10 vekt% av én eller flere hydroksy- eller alkoksyaminosilanforbindelser med den generelle formel (I)



10 hvor:

X uavhengig av hverandre, er OH, CH<sub>3</sub>, O[CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>CH<sub>3</sub>;

y er [CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>r</sub>NH[CH<sub>2</sub>]<sub>s</sub>;

R, R' er H, [CH<sub>2</sub>], CH<sub>3</sub> ;

t er 0 - 10;

15 n er 1 - 3;

P er 0- 5;

m er 4 - n;

r, s uavhengig av hverandre, er 1 -10,

- 20 hvori 2-komponent plastharpiksen er en hydrofob polyuretanharpiks som kan oppnås ved å blande en polyisocyanatkomponent (i) med en polyolkomponent (ii), hvor polyolkomponenten(ii) omfatter én eller flere polyoler som er kjent fra fettkjemi og kan oppnås fra animalsk eller vegetabilsk fett eller oljer, og alkoksyaminosilanforbindelsen til stede i polyolkomponenten (ii).

25

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori alkoksyaminosilanforbindelsen(I) er en trihydroksyaminosilanforbindelse eller trialkoksyaminosilanforbindelse, X=OH eller O[CH<sub>2</sub>]<sub>p</sub>CH<sub>3</sub> og p er 0 eller 1 i formel (I).

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvori alkoksyaminosilanforbindelsen(I) er en alkoksydiaminosilanforbindelse, Y er  $\text{CH}_2\text{]}_r\text{NH}[\text{CH}_2\text{]}_s$  og r, s er identiske eller forskjellige og er 1 eller 2 i formel (I).
- 5 4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, hvori polyolkomponenten(ii) omfatter en fenolmodifisert aromatisk hydrokarbonharpiks.
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, hvori platharpiksen herder under vann.
- 10 6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, hvori de mineralske materialer er løse steiner som er klebende bundet for å gi en kompositt.
- 15 7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, hvori de mineralske materialer er konstruksjonsvegger som er overfladisk vasket i et første trinn og belagt med 2-komponentplastmaterialet i et andre trinn.
- 20 8. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, hvori de mineralske materialer er konstruksjonsdeler, dammer eller demninger, og sprekker og hulrom tilstede i disse deler blir fylt med 2-komponentplatharpiksene.