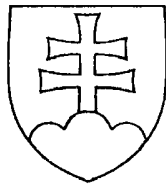


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 10.11.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 42 37 836.2
(32) Dátum priority: 10.11.92
(33) Krajina priority: DE
(43) Dátum zverejnenia: 11.10.1995
(86) Číslo PCT: PCT/EP93/03142, 10.11.93

(21) Číslo dokumentu:

600-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 K 17/00,
E 21 B 33/138,
C 08 G 18/28

(71) Prihlasovateľ: Bergwerksverband GmbH, Essen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Mehesch Hans Ernst, Essen, DE;
Cornely Wolfgang, Gladbeck, DE;
Wobig Dieter, Essen, DE;
Fischer Martin, Oberhausen, DE;
Czysollek Oliver, Essen, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob utesňovania prítokov vody z geologických horninových formácií**

(57) Anotácia:

Je opísaný spôsob utesňovania prítokov vody z ekologických horninových formácií, z podzemných vyrúbaných priestorov, z uvoľnenej horniny a v stavebných jamách pomocou polyuretánu, pri ktorom sa izokyanátová zložka a) a polyolová zložka b) zmiešajú v miešačke, pričom sa k zložke a) a/alebo zložke b) pridávajú pomocné látky a prísady a takto získaná zmes sa vnáša vrtmi alebo pomocou vrtných rúrok pod tlakom do horninovej formácie, pričom sa k polyolovej zložke b) pridáva deficitný podiel primárnych alebo sekundárnych diamínov alebo polyamínov.

Spôsob utesňovania prítokov vody z geologických horninových formácií

Oblasť techniky

Vynález sa týka utesňovania prítokov vody z geologických horninových formácií podľa patentových nárokov.

Doterajší stav techniky

Z US patentu 4 454 252 je známe, že sa pre zastavenie a utesnenie prítokov vody z geologických formácií injektujú rýchlo reagujúce dvojzložkové polyuretánové systémy z polyolu a izokyanátu. Dve zložky sa zmiešajú priamo pred vstupom do horniny v statickej miešačke. Pri styku s vodou spenia a vytvrdzujú sa bez vody, bez toho aby sa spenili. S ohľadom na to, že injektovaný materiál najprv vytlačuje vodu, vytvára nakoniec injektovaná živica spenenú a tým dlhodobo tesnú závoru pre vodu. Pri príliš prudkom prítoku vody dochádza ale k tomu, že skôr ako môže dôjsť k reakcii, premiešajú sa obidve zložky intenzívne s vodou. To vedie k tomu, že voda a polyol tvoria stabilnú emulziu a že izokyanát, nerozpustný vo vode zreaguje za vytvorenia polymočoviny vo forme krehkej penovej hmoty alebo kalu, takže sa už nedá dosiahnuť utesnenie proti vode.

Podstata vynálezu

Vynález si kladie za základnú úlohu dať k dispozícii spôsob bezpečného utesnenia i v prípade silných prítokov.

Táto úloha je podľa vynálezu vyriešená znakmi, uvedenými vo významovej časti nárokov.

vykazujúce skupinu NCO, s nedostatočným množstvom (molárny pomer NCO/OH 1 : 0,005 až 1 : 0,3) viacmocných alkoholov s oblasťou molekulových hmotností 62 až 3000, najmä polyoly vykazujúce éterové skupiny s oblasťou molekulových hmotností 106 až 3000, sú výhodné. Zmesi 2,4'-diizokyanátdifenylmetánu a 4,4'-diizokyanátdifenylmetánu sú rovnako vhodné ako polyizokyanátové zložky a). Zásadne prichádzajú do úvahy podľa vynálezu aj iné polyizokyanáty, ktoré sú známe napríklad z DE-OS 28 32 253, strana 10 a 11. Najvýhodnejšie sú pre použitie zmesi polyizokyanátov radu difenylmetánu s viskozitou pri 25°C 50 až 500 mPa s obsahom NCO asi 30 až 32 % hmot.

Pri polyolovej zložke b) ide o zmesi z organických polyhydroxylovaných zlúčenín s hydroxylovými číslami medzi 30 až 2000, pričom sa hydroxylové číslo zmesi pohybuje medzi 200 až 500 mg KOH/g látky.

Pri polyhydroxylových zlúčeninách ide s výhodou o polyéterpolyoly známe z chémie polyuretánov, prípadne o zmesi rôznych takých polyéterpolyolov. Dobre upotrebitelné polyéterpolyoly sú napríklad propoxylačné produkty dvoj až osemmocných štartovacích molekúl ako napríklad voda, 1,2-dihydroxypropán, trimetylpropán, pentaeritrit, glycerín, sorbit, etyléndiamín a prípadne trstinový cukor. Všeobecne vykazuje zložka (i) strednú hydroxylovú funkčnosť 2,0 až 5,0 s výhodou 2,0 až 3. Takéto vhodné zmesi sa môžu získať napríklad tým, že sa zodpovedajúce zmesi štartovacích molekúl napríklad menovaného druhu podrobia propoxylačnej reakcii. Je ale tiež možné zvlášť vyrobený polyhydroxylpolyéter primiešať po jeho výrobe k zložke (i), ktorá sa podľa vynálezu spolupoužíva.

Ako amíny sa podľa vynálezu používajú primárne alebo sekundárne diamíny alebo polyamíny alebo ich zmesi.

Vhodné aromatické amíny sú napríklad 4,4'-diaminodifenylmetán, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminodifenylmetán, 3,3'-dichlór-4,4'-diaminodifenylmetán, 1,3,5-triizopropyl-2,4-diaminobenzén, 3-metyl-3,5-dietyl-2,4-diaminobenzén, 1-metyl-3,5-dietyl-2,6-diaminobenzén, 1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzén, a technické zmesi s tromi posledne uvedenými zlúčeninami, 3,5-di(metyltio)-2,4-toluéndiamín, 3,5-di(metyltio)-2,6-toluéndiamín a ich technické zmesi, 1,2 etylén-di(4-amino)tiofenoléter, 1,3-propándiol-di(p-amino)benzoát, izobutylester 3,5-diamino-4-chlórbenzoovej kyseliny, 1,3-propylén-di(4-amino)benzoát.

Vhodné cykloalifatické amíny sú izoforóndiamín, 4,4'-diaminocyklohexylmetán, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminocyklohexylmetán, N-cyklohexyl-1,3-diaminopropán, N-(β -aminoetyl)-piperazín.

Vhodné alifatické amíny sú napríklad dietyléntri-
amín, trietyléntetramín, tetraetylénpentamín, diizopropyl-
tri-
amín.

Ako technické prostriedky a prísady c), bežné v
chémií polyuretánu, sa môžu používať:

Katalyzátory pre urýchlenie rôznych adičných
reakcií izokyanátov, ako najmä organické zlúčeniny vizmutu a
cínu, napríklad dibutylcindilaurát, organické alkalické
soli, napríklad káliumacetát alebo terciárne amíny,
trietyléndiamín, dimetyletanolamín alebo N-etylénmorfolín.
Tieto katalyzátory sa všeobecne používajú v množstve až do
2 % hmot. s výhodou v množstve 0,1 až 1 % hmot. vzťahnuté
na celkovú zmes.

Zachytávače vody pre výrobu spenených alebo slabo spenených produktov, napríklad zeolitovej pasty sa používajú v množstve medzi 0,2 až 10 % hmot., s výhodou medzi 1 až 5 % hmot.

Regulátory penenia, to znamená stabilizátory peny alebo destabilizátory peny, sú s výhodou na báze polysiloxánu. Pridávajú sa v množstve až do 2 %, s výhodou medzi 1 ppm až 1000 ppm, vzťahnuté na celú zmes.

Prípadne sa môžu pridávať fyzikálne napúčavacie látky, ako čiastočne halogénované uhľovodíky alebo iné tekavé zlúčeniny, napríklad dichlórfluórmetán alebo pentán, z ktorých je možné pridávať množstvo až do 20 %.

Prípadne organické alebo anorganické ochranné prostriedky proti ohni, napríklad estery kyseliny fosforečnej prípadne deriváty alumíniumhydroxidu v množstve až do 20 % hmot. pre kvapalné a 50 % hmot. pre pevné činidlo.

Prípadne plnivá, napríklad močovina, kremenná múčka alebo talk v množstve až do 50 %.

V reakčných zmesiach, používaných podľa vynálezu sú jednotlivé zložky prítomné v takých množstvách, ktoré zodpovedajú charakteristickému číslu izokyanátu 90 až 150, s výhodou 120 až 140. Pod pojmom "izokyanátové charakteristické číslo" sa pri tom rozumie podiel z počtu izokyanátových skupín prítomných v reakcii delený počtom skupín reagujúcich so skupinami izokyanátu, prítomný v reakčnej zmesi, násobené 100, pričom voda vstupuje do výpočtu ako difunkčná zlúčenina.

Pred vykonávaním spôsobu podľa vynálezu sa všeobecne prípadne spolupoužívané pomocné prostriedky a prísady c) zmiešajú so zložkou polyolu, potom sa pripojuje spracovanie podľa dvojzložkového princípu. To znamená, že sa na výrobu reakčných zmesí polyizokyanátová zložka a) premieša intenzívne s polyolovou zložkou b) prípadne zmesou skladajúcou sa z polyolovej zložky b) a pomocných činidiel a prísad c). Toto zmiešavanie sa môže vykonávať pomocou zmiešovacích agregátov známych zo stavu techniky.

Technika spôsobu je identická s technikami bežnými pri dvojzložkových živiciach, to znamená, že sa zarazením vrtnej trúbky prípadne vyvrtaním diery a nasledujúcim zasadením plniacej trúbky s uzáverom vývrtu vytvorí prístup k oblasti privádzajúcej vodu. Obidve zložky sa nasajú dvojitým dopravným čerpadlom, vedú sa oddelene až k vrtnej trúbke prípadne plniacej trúbke, tam sa spolu spoja a zmiešajú sa pomocou statickej miešačky. Po priechodu zmesi vrtnou trúbkou prípadne plniacou trúbkou sa zmes vytvrdí v oblasti privádzajúcej vodu.

Príklady rozpracovania vynálezu

Nasledujúce príklady rozpracovania podľa tabuliek 1 až 4 slúžia pre ďalšie vysvetlenie spôsobu. Všetky údaje percent sa vzťahujú na percentá hmotnostné.

V príkladoch podľa tabuliek 3 a 4 sú použité pre zložky systému b) a c) východiskové zložky uvedené v tabuľkách 1 a 2:

T a b u l k a 1

Zložka systému b)	Východiskové zložky	OH-číslo (mg KOH/g)	Viskozita pri 25°C (mPa.s)
základný polyol I	glycerín a propylénoxid	380	450
základný polyol II	sacharóza, 1,2-propándiol, propylénoxid	380	580
základný polyol III	trimetylolpropán, propylénoxid	380	600
flexibilizačný polyol I	1,2-propándiol, propylénoxid	56	324
flexibilizačný polyol II	1,2-propándiol, propylénoxid	260	73
flexibilizačný polyol III	butándiol, tetrahydrofurán	176	277
flexibilizačný polyol IV	trietanolamín, propylénoxid	27	870
etylénglykol	-	1808	16
dietylénglykol	-	1057	26
glycerín	-	1827	750
ricínový olej		160	680
diamín I	(N-(β -aminoetyl)piperazín)		
diamín II	(N-cyklohexyl-1,3-diaminopropán)		
diamín III	(3,3'-dimetyl-4,4'-diaminocyklohexyl- metán)		
diamín IV	1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzén, technický		

T a b u l' k a 2

Zložka systému c)	Východiskové zložky
katalyzátor I	dimetyletanolamín
katalyzátor II	trietyléndiamín, 33 % v etylénglykole
katalyzátor III	dibutylcíndilaurát
katalyzátor IV	káliumacetát
katalyzátor V	2,4,6-tris(dimetylamino- metyl)fenol
zeolitová pasta	typ zeolitu T 50 % v ricínovom oleji

Z tabuliek 1 až 4 vyplýva, že pre dvojzložkový polyuretánový systém podľa vynálezu existuje široká paleta východiskových zložiek, najmä pre zložky systému b) (tabuľka 1), ako i pre zložky systému c) (tabuľka 2).

Samozrejme sú okrem uvedených východiskových zložiek vhodné i iné zložky, pretože pri zložkách, uvedených v tabuľkách 1 a 2 ide len o také zložky, ktoré sú uvedené v meniacich sa zloženiach prípadne formuláciách v tabuľkách 3 a 4, pokiaľ v pokusných radoch viedli v spojení so zložkami systému a) uvedenými v tabuľkách 3 a 4 k vhodným dvojzložkovým polyuretánovým zmesiam, ktoré v zlomkoch minúty géľujú za vzniku gélovej konzistencie a sú schopné v tomto quasi tixotropnom stave zadržať i prudko tekúcu vodu, kým nedôjde v čase tuhnutia meranom na minúty, k vytvrdzeniu.

T a b u l k a 3

polyol zložky sys- tému b) a c)		1	2	3	4	5					
b) základný polyol	%	50	I	50	I	40,8	II	73	III	76	III
b) flexibilný polyol	%	39	I	38	IV	50	II	10,9	ricí- nový olej	10	III
b) sieťovadlo	%	2	DEG	2	MEG	1	DEG	5	glyce- rín	5	MEG
b) diamín	%	6	I	6	II	6	III	10	IV	6	I
c) katalyzátor	%	1	I	1	II	0,2	III	0,1	IV	1	V
c) zeolitová pasta	%	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.
hydroxylo- vé číslo	mgKOH/g	305		317		328		401		453	
viskozita	mPa.s	378		510		197		517		499	
hustota	g/cm ³	1,036		1,032		1,028		1,044		1,030	
izokyanátová zložka systému c)											
typ		MDI		MDI		prepolymér		MDI		MDI	
obsah NCO	%	30,5		30,5		18		30,5		30,5	
viskozita	mPa.s	220		220		250		220		220	
hustota	g/cm ³	1,23		1,23		1,16		1,23		1,23	
reakcia											
100 g poly- olu s izo- kyanátom	g	87,7		92,5		164		128,5		133	
čas gélo- vania	min	0,02		0,02		0,06		0,08		0,10	
čas tuhnu- tia	min	1,25		0,30		1,50		12,3		2,15	
charakteristické číslo NCO		117		119		120		130		120	

T a b u l k a 4

polyol zložky sys- tému b) a c)		6	7	8	9	10					
b) základný polyol	%	40	I	57	II	40	III	30	II	70	I
b) flexibilný polyol	%	43	IV	36	III	47	III	57,9	III	15	IV
b) sieťovadlo	%	5	DEG	2	MEG	2	glyce- rín	2	DEG	2	DEG
b) diamín	%	8	II	8	I	8	III	8	III	1	I
c) katalyzátor	%	2	II	1	V	1	V	0,2	III	1	I
c) zeolitová pasta	%	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.	2	z.p.
hydroxylo- vé číslo	mgKOH/g	310		370		312		278		328	
viskozita	mPa.s	495		434		477		372		341	
hustota	g/cm ³	1,031		1,041		1,011		1,013		1,054	
izokyanátová zložka systému a)											
typ		prepolymér MDI		prepolymér		prepolymér		prepolymér		prepolymér	
obsah NCO	%	18		30,5		13		13		13	
viskozita	mPa.s	250		220		4060		4060		4060	
hustota	g/cm ³	1,16		1,23		1,011		1,013		1,054	
reakcia											
100 g poly- olu s izo- kyanátom	g	146		111		213		192		215	
čas gélo- vania	min	0,05		0,08		0,10		0,10		0,20	
čas tuhnu- tia	min	1,00		13,0		1,30		7,3		8,00	
charakteristické číslo NCO		113		119		119		120		114	

T a b u l ě k a 5

polyol zložky systému b) a c)		11	
b) základný polyol	%	80	III
b) flexibilný polyol	%	12,1	ricínový olej
b) sietovadlo	%	5,6	glycerín
b) diamín	%	-	-
c) katalyzátor	%	0,1	IV
c) zeolitová pasta	%	2,2	z.p.
hydroxylové číslo	mgKOH/g	440	
viskozita	mPa.s	510	
hustota	g/cm ³	1,045	
izokyanátová zložka systému a)			
typ		MDI	
obsah NCO	%	30,5	
viskozita	mPa.s	220	
hustota	g/cm ³	1,23	
reakcia			
100 g polyolu s izokyanátom	g	128,5	
čas gélovania	min	-	
čas tuhnutia	min	11,00	
charakteristické číslo NCO		110	

V tabuľkách 3 a 4 je uvedených desať príkladov, ktoré obsahujú príslušné uvedenia formulácií, pre zistenie hore uvedených výsledkov reakcií.

V tabuľke 5, príkladu 11, je uvedený porovnávaci príklad, pri ktorom bola zložka systému b) zostavená bez diamínu, pričom inak bolo zloženie podobné ako zloženia v príkladoch 1 až 10. Pri použití takejto zmesi nebol špeciálny účinok v krátkom čase sa vytvorenej gélovej konzistencie prípadne quasi tixotropného stavu, ktorý je vhodný pre zadržanie tekúcej vody, dosiahnutý.

Prehľad obrázkov na výkrese

Z obrázku 1 je patrné, že strmý rast viskozity v zlomkoch minúty sa dosiahne len pri zmesiach, v ktorých sa používa diamínové sieťovadlo, ako to bolo ukázané pri zmesi podľa príkladu 4 a že naproti tomu bez diamínového sieťovadla, ako to bolo demonštrované na príklade 11, sa dosiahne len pozvoľný rast viskozity.

Pri injekčných živiciach na báze dvojzložkových polyuretánových živíc, ktoré nevytvoria po zmiešaní so zložkami žiadnu gélovitú konzistenciu, dochádza pri použití silne narušenej horniny k presakovaniu v dôsledku pôsobenia sily ťaže. Pri systémoch polyuretánovej živici podľa vynálezu na báze dvojzložkového polyuretánu vzrastá po zmiešaní nízkoviskózných zložiek v objemovom pomere 1 : 1 po 2 až 12 sekundách viskozita a vzniká produkt s konzistenciou mazacieho tuku, ktorý sa po 4 až 5 minútach vytvrdí.

System sa nechá spracovávať injekčnou technikou, známou pre dvojzložkové polyuretánové zmesi, takže nie sú potrebné žiadne špeciálne dávkovacie čerpadlá.

Príklad 12

Kolmo stojaca trúbka, dlhá 1,5 m, s vnútorným priemerom 15 cm, vyrobená z plexiskla, ktorá má v strede svojho plášťa vývrt a na svojom dolnom koncu je uzatvorená sietovým dnom, sa naplní hrubým pieskom so zrnitosťou 8 až 32 mm. Násypom sa nechá pretekať voda s veľkosťou prietoku 8 l/min.

Pre utesnenie sa pomocou dvojzložkového čerpadla (množstvo prietoku 1 l/min) načerpá do stredu trúbky živica podľa receptúry 2.

Po 24 sekundách, to znamená 4 kg načerpanej živice, sa prítok vody zastaví. V podstate spenená živica vyplní voľný objem asi 20 cm výšky stĺpca. Odpadná voda je číra.

Príklad 13

S rovnakou konštrukciou pokusu, ako v príklade 12 sa načerpá zmes živici s nasledujúcou receptúrou:

polyolová zložka: 45 d. hmot. Desmophenu 4012
(polypropylénglykol
na báze trimetylol-
propánu s OH-číslo 380)

45 d. hmot. Desmophenu 4000Z
(polypropylénglykol
na báze propyléngly-
kolu s OH-číslo 270)

3 d. hmot. trietyléndiamínu, 33 %
v dipropylénglykole

7 d. hmot. Desmophenu 360
(polypropylénglykol
na báze propyléngly-
kolu s OH-číslo 50)

Po 35 sekundách, to znamená po načerpaní 6 kg živici sa prítok vody zastaví. Voľný objem asi 70 cm výšky stĺpca je vyplnený penou rôznej hustoty. V odpadnej vode sa nachádzajú väčšie množstvá emulgovateľného polyolu, kalu polymočoviny a zhlukov peny.

Príklad 14

Usporiadanie pokusu z príkladu 12 sa pozmení nasledujúcim spôsobom. Horný koniec trúbky sa uzatvorí nalepením guľatého kotúča s otvorom. K tomuto otvoru sa nechá pritekať voda veľkosťou prítoku 8 l/min a pod tlakom 20 m vodného stĺpca.

Pri týchto okolnostiach sa musí za 43 sekúnd prečerpať 7 kg živici, skôr ako sa zastaví prítok vody. V podstate nespenená živica vyplní voľný objem asi 50 cm výšky stĺpca. Odpadná voda je číra.

Príklad 15

Pomocou rovnakého usporiadania pokusu, ako v príklade 14 sa čerpá zmes živici ako v príklade 13.

Po 60 sekundách a prečerpaní 10 kg živici sa pokus preruší, bez toho aby sa mohol prítok vody zastaviť i keď je trúbka pod prístupom živici prestúpená penou. V odpadnej vode sa nachádzajú značné množstvá emulgovaného polyolu, kalu polymočoviny a zhlukov peny.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob utesňovania prítokov vody z geologických horninových formácií v podzemných vyrúbaných priestoroch z uvoľnenej horniny a v stavebných jamách pomocou polyuretánu, pri ktorom sa izokyanátová zložka a) a polyolová zložka b) silne premiešajú v miešačke, pričom sa k zložke a) a/alebo zložke b) pridávajú pomocné látky a prísady a takto získaná zmes sa vnáša vývrtmi alebo pomocou vrtných trúbok pod tlakom do horninovej formácie, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa k polyolovej zložke b) pridá deficitný podiel primárnych alebo sekundárnych diamínov alebo polyamínov.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako amíny používajú primárne alebo sekundárne diamíny alebo polyamíny alebo ich zmesi.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako aromatické amíny používajú 4,4'-diaminodifenylmetán, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminodifenylmetán, 3,3'-dichlór-4,4'-diaminodifenylmetán, 1,3,5-triizopropyl-2,4-diaminobenzén, 3-metyl-3,5-dietyl-2,4-diaminobenzén, 1-metyl-3,5-dietyl-2,6-diaminobenzén, 1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzén, a technické zmesi s tromi posledne uvedenými zlúčeninami, 3,5-di(metyltio)-2,4-toluéndiamín, 3,5-di(metyltio)-2,6-toluéndiamín a ich technické zmesi, 1,2-etylén-di(4-amino)tiofenoléter, 1,3-propándiol-di(p-amino)benzoát, izobutylester 3,5-diamino-4-chlórbenzoovej kyseliny, 1,3-propopylén-di(4-amino)benzoát.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako cykloalifatické amíny používajú izofoforóndiamín, 4,4'-diaminocyklohexylmetán, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminocyklohexylmetán, N-cyklohexyl-1,3-diaminopropán, N-(β -aminoetyl)piperazín.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako alifatické amíny používajú dietyléntriamín, trietyléntetramín, tetraetylénpentamín, diizopropyltriámín.

6. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pri použitých reakčných zmesiach sú jednotlivé zložky prítomné v takom množstve, ktoré zodpovedá charakteristickému číslu izokyanátu 90 až 150, s výhodou 120 až 140.

Obr. 1

Príklad 4

Príklad 11

