



FI 000094127B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGNINGSSKRIFT

94127

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 07 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 04B 41/48

(21) Patentihakemus - Patentansökning	894835
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.10.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.04.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.10.89
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.04.95
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/DE88/00226
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
16.04.87 DE 3712967 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Rabe, Jürgen Walter, Bessenbacher Weg 70, 8750 Aschaffenburg, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Rabe, Jürgen Walter, Bessenbacher Weg 70, 8750 Aschaffenburg, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kivisten rakennusten, muistomerkkien ja niiden kaltaisten kohteiden suojaamiseksi, korjaamiseksi ja entistämiseksi
Förfarande för skyddande, sanering och restaurering av byggnader, monument och liknande av sten

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 839/65 (C 04B 41/04), DE A 2713857 (C 04B 41/28), DE A 3135941 (C 04B 41/28),
Chem. Abstr. vol. 88 (1978) 157472v

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää kivrakenteiden suojaamiseksi, korjaamiseksi tai entistämiseksi, jossa rakenne käsitellään liuoksella, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta sen suhteen inertistä orgaanisesta liuottimesta ja kovetetaan sitten isosyanaatti kosteuden vaikutuksesta. Keksintö koskee lisäksi ainetta menetelmän toteuttamiseksi, joka koostuu alifaattisen isosyanaatin liuoksesta yhdessä tai useammassa sen suhteen inertissä liuottimessa.

Uppfinningen avser ett förfarande för skyddande, sanering eller restaurering av byggnadsverk av sten, varvid byggnadsverket behandlas med en lösning, vilken består av ett alifatiskt isocyanat och ett eller flera i förhållande till isocyanatet inerta lösningsmedel, varefter isocyanatet får härda under inverkan av fukt. Uppfinningen avser vidare ett medel för tillämpning av förfarandet, varvid medlet omfattar en lösning av alifatiskt isocyanat i ett eller flera i förhållande till isocyanatet inerta, organiska lösningsmedel.

Menetelmä kivisten rakennusten, muistomerkkien ja niiden kaltaisten kohteiden suojaamiseksi, korjaamiseksi ja entistämiseksi

5 Keksintö koskee menetelmää avohuokoisten kivirakenteiden tekemiseksi hydrofobiseksi, lujittamiseksi ja entistämiseksi.

 Kiviset rakennukset, muistomerkit tms., joita kutsutaan jäljempänä yksinkertaisuuden vuoksi rakenteiksi, joutuvat vuosien kuluessa ulkoilman jatkuvan vaikutuksen alaisiksi. Ilman sisältämät haitalliset aineet, kuten hiilidioksidi, hiilimonoksidi, rikkidioksidi, typen oksidit jne., vaikuttavat yhdessä sateen ja sumun tuoman kosteuden kanssa jatkuvasti rakennusten pintoihin ja huokosiin kertyy likaa ja yhdessä mikro-organismien muodostamien aineenvaihduntatuotteiden kanssa nämä tekijät saavat aikaan rakenteen kivirakenteen rikkoutumisen ja siten rakennuksessa käytettävän kivimateriaalin mukaan enemmän tai vähemmän nopean kulumisen.

20 Tämä johtaa vuosien kuluessa rakenteen jatkuvasti etenevään hajoamiseen.

 Erityisesti historiallisten rakennusten, muistomerkkien tms. yhteydessä tämä jatkuva hajoamisprosessi on erityisen kiusallista, koska siten menetetään aina korvaamattomia arvoja.

25 Paljon on jo ponnisteltu tämän hajoamisprosessin pysäyttämiseksi ja lisäksi jo tapahtuneiden vaurioiden korjaamiseksi.

30 Tämän aikaansaamiseksi käsitellään kivimateriaaleja piihappoesteriliuoksilla. Kiveen siis tuodaan takaisin osan luonnollisista sideaineista.

 Tämä tunnettu piihappoesterimenetelmä soveltuu kalkin sitomille materiaaleille kuitenkin vain rajoitetussa määrin.

Eräänä lisähaittana on pidettävä sitä, että kivimateriaalissa olevat huokoset tulevat suurelta osin suljetuiksi, niin että kivimateriaalin luonnollinen hengitys on häiriintynyt käsittelyn jälkeen.

5 DE-hakemusjulkaisussa 2 713 857 kuvataan menetelmää mineraalisten muotorakenteiden pintojen käsittelemiseksi ja menetelmässä käytettävää ainetta. Mainitulle menetelmälle on olennaista, että se johtaa betonipintojen "sinetöimiseen". Kyseinen käsittely ei enää mahdollista höyryn
10 diffuusiota, koska pinnalla olevat huokoset on täysin suljettu.

DE-hakemusjulkaisu 3 135 941 koskee menetelmää rakennusosien, nimittäin kevyrakennus-kevytbetonia olevien rakennusosien pintakäsittelemiseksi. Menetelmässä uretaanipääällystysmateriaali tunkeutuu avoimiin huokosiin ja sulkee ne täysin.

Julkaisusta Chem. Abstr. vol. 88 (1978) 157472v on tunnettua käsitellä rakennusosia polyisosyanaatti-esipolymeriliuoksella, erityisesti kauppanimellä "Desmodur" tunnetulla liuoksella. Käsittelyllä voidaan toisaalta korjata halkeamia ja toisaalta sillä voidaan parantaa betonin kulumiskestävyyttä. Tässäkin tapauksessa on nimenomaan kysymys betonipinnan "sinetöimisestä", mikä täydellisesti estää höyryn diffuusion.

25 FI-hakemuksessa 839/65 kuvataan menetelmää tiilien käsittelemiseksi isosyanaattia sisältävällä hartsiseoksella. Kyseisestä hakemuksesta ei kuitenkaan ilmene minkälaista isosyanaattia käytetään eikä myöskään sen konsentraatio.

30 Tämän tunnetun tekniikan tason perusteella on tämän keksinnön tehtävänä siten saada aikaan uusi menetelmä kivisten rakennusten, muistomerkkien tms. suojaamiseksi, korjaamiseksi ja entistämiseksi, joka on käyttökelpoinen kaikille kivimateriaaleille ja joka ennen kaikkea säilyt-

Keksintö koskee menetelmää avohuokoisten kivirakenteiden tekemiseksi hydrofobisiksi, joita rakenteita ympäristövaikutukset ja/tai mikro-organismit eivät ole vahingoittaneet. Menetelmälle on tunnusomaista, että

5 1.1. liuosta, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta, levitetään rakenteelle suihkuttamalla, sivelemällä tai huuhtomalla, jolloin

10 1.2. isosyanaatin pitoisuus liuoksessa on ennalta säädetty alueelle 1 - 10 paino-% ja vastaavasti liuottimen osuus alueelle 99 - 90 paino-% rakenteen avoimen kapillaarirakenteen koon mukaan sillä tavalla, että liuos kovettuu kosteuden vaikutuksen jälkeen muodostaen polymeerikalvon kapillaarien seinämien pinnoille ja säilyttäen höyryn diffuusiokyvyn kapillaarijärjestelmässä.

Keksintö koskee myös menetelmää ympäristövaikutusten ja/tai mikro-organismien vahingoittamien avohuokoisten kivirakenteiden lujittamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että

20 2.1. liuosta, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta, levitetään rakenteelle imeyttämällä, huuhtomalla tai useaan kertaan suihkuttamalla tai sivelemällä, jolloin

25 2.2 isosyanaatin pitoisuus liuoksessa on ennalta säädetty alueelle 3 - 15 paino-% ja vastaavasti liuottimen osuus alueelle 97 - 85 paino-% rakenteen avoimen kapillaarirakenteen koon mukaan sillä tavalla, että liuos kosteuden vaikutuksen jälkeen peittää kapillaarien seinämät polymeerikalvolla ja kovettuu ja lujittaa vaurioituneen kivirakenteen säilyttäen höyryn diffuusiokyvyn kapillaarijärjestelmässä.

30 Lisäksi keksintö koskee menetelmää ympäristövaikutusten ja/tai mikro-organismien pahasti vahingoittamien avohuokoisten kivirakenteiden entistämiseksi, jotka raken-

35

teet ovat menettäneet osan kiviaineksestaan. Menetelmälle on tunnusomaista, että

5 3.1. muotoiltavissa olevaa massaa, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta samoin kuin mineraaliaineosista, levitetään rakenteen vaurioituneille kohdille, jolloin

10 3.2. isosyanaatin pitoisuus, laskettuna isosyanaatista ja liuottimesta koostuvasta liuoksesta, on 8 - 30 paino-% ja liuottimen osuus vastaavasti 92 - 70 paino-%, ja

3.3. massa kovettuu sitten kosteuden vaikutuksesta muodostaen kiveä korvaavaa ainesta.

15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä isosyanaatti on edullisesti polyisosyanaattiesipolymeeri, jota on kaupallisesti saatavissa esimerkiksi nimellä Desmodur E (NCO-pitoisuus: 8,5 % \pm 0,3 %; ekvivalenttipaino: noin 494; leimahduspiste DIN EN 53:33 °C; tiheys 20 °C DIN 53217: 0,99 g/cm³). Tällainen polyisosyanaattiesipolymeeri sisältää reaktiokykyisiä isosyanaattiryhmiä, jotka pystyvät reagoimaan ilman kosteuden kanssa ja muodostavat
20 tällöin polymeereja.

Reaktiivisten NCO-ryhmien osuus on edullisesti noin 8,5 % ja ekvivalenttipaino on edullisesti noin 500.

25 Huomautettakoon kuitenkin, että keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää muitakin polyisosyanaattiesipolymeereja, jotka kivirakenteeseen tuomisen jälkeen polymeroituvat ja kovettuvat siten.

30 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien liuottimien tulee olla polyisosyanaattiesipolymeerin suhteen inerttejä liuottimia.

Siten käytettävissä on lukuisia liuottimia.

Edulliset liuottimet valitaan sellaisten näkökoh-
tien kuin vähäisen myrkyllisyyden, huokeuden, hyvien liuo-

tusominaisuuksien, kivimateriaalin hyvän kostutuksen jne. perusteella.

Edullisia liuottimia ovat ksyleeni, metyyli-isobutyryliketoni, liuotinnafta, tolueeni, etyyliasetaatti, isobutyryliasetaatti, asetoni ja metoksipropyyliasetaatti.

Alifaattisella isosyanaatilla tehtävään käsittelyyn voidaan tietenkin käyttää myös liuotinyhdistelmiä.

Edullisia liuotinseoksia ovat esimerkiksi seuraavat:

10 1) 30 paino-osaa ksyleeniä ja 100 paino-osaa metyyli-isobutyryliketonia

2) 250 paino-osaa isobutyryliasetaattia, 180 paino-osaa ksyleeniä ja 350 paino-osaa liuotinnaftaa.

15 3) 250 paino-osaa metyyli-isobutyryliketonia, 180 paino-osaa ksyleeniä ja 350 paino-osaa liuotinnaftaa.

4) 30 paino-osaa ksyleeniä, 80 paino-osaa asetonia ja 80 paino-osaa isobutyryliasetaattia.

5) 100 paino-osaa etyyliasetaattia, 70 paino-osaa tolueenia ja 30 paino-osaa asetonia.

20 6) 100 paino-osaa tolueenia, 30 paino-osaa asetonia ja 30 paino-osaa metoksipropyyliasetaattia.

Keksinnön mukainen menetelmä rakenteiden käsittelemiseksi voidaan jakaa menetelmiin, joiden tarkoituksena on ainoastaan vielä vaurioitumattomien rakenteiden suojaaminen ja lisäksi menetelmiin jo vaurioituneiden rakenteiden korjaamiseksi ja lopuksi menetelmiin pahasti vaurioituneiden rakenteiden entistämiseksi.

Tämän jaon mukaisesti keksinnön mukaisen menetelmän piiriin kuuluu nk. rakenteen hydrofobisointi, jossa rakenteen pinta tehdään hydrofobiseksi levittämällä sille liuosta, joka koostuu 1 - 10 paino-osasta alifaattista isosyanaattia ja 99 - 90 paino-osasta sen suhteen inerttiä liuotinta tai sen suhteen inerttiä liuotinyhdistelmää.

Tämän toimenpiteen seurauksena isosyanaatti tunkeutuu muutaman mm:n syvyydelle kivimateriaaliin. Liuotin haihtuu ja isosyanaatti reagoi kosteuden kanssa, jolloin muodostuu polymeerikalvo, joka peittää kiven pinnan ja

koko kapillaarijärjestelmän, nimittäin kapillaarien seinämät, mainitulta syvyydeltä polymeerikalvolla.

Itse kapillaarit pysyvät kuitenkin avoimina, siten kivimateriaalin höyryndiffusointikyky säilyy mitä suurim-
5 malta osin.

Tällä tavalla saadaan aikaan pinnan muuttuminen hydrofobiseksi, joka aiheuttaa kiven muuttumisen vettä hylkiväksi. Sade ja sen mukana tuleva lika poistuvat siten kiveltä pisaroina, eikä itse likaa enää kerry kivelle.
10 Siten poistetaan elinmahdollisuudet mikro-organismeilta, jotka aineenvaihduntatuotteidensa seurauksena aiheuttavat kivirakenteen alkuhajoamisen ja antavat siten edellytyksen lisäkosteuden ja -lian sisääntunkeutumiselle ja ilman sisältämien haitallisten aineiden vaikutukselle.

15 Hydrofobisointiin tarvittava isosyanaattipitoisuus liuottimessa riippuu kivimateriaalin kapillaarijärjestelmän koosta. Kiven hyvin karkea rakenne vaatii olennaisesti suurempaa isosyanaattipitoisuutta liuoksessa kuin hienojakoinen kapillaarirakenne.

20 Liuoksen väkevyys on siksi tarkoituksenmukaista määrittää empiirisin kokein.

Jo vaurioituneiden rakenteiden korjaamiseksi levitetään keksinnön mukaisesti liuosta, joka sisältää 3 - 15 paino-% alifaattista isosyanaattia ja 97 - 85 paino-%
25 sen suhteen inerttiä liuotinta tai sen suhteen inerttejä liuotinseoksia.

Tämä liuos tunkeutuu huokosiin, peittää kapillaarien seinämät polymeerikalvolla ja vahvistaa siten jo vaurioitunutta kivirakennetta. Itse kapillaarit säilyvät kuitenkin koskemattomina ja ovat käytettävissä kivessä tapahtuvan höyryn diffuusioon.
30

Keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä ei muodostu suljettua pintakerrosta eikä myöskään tapahdu suoraa kemiallista reaktiota itse kivimateriaalin kanssa. Kuoretumista ei tapahdu.
35

Keksinnön mukaisella menetelmällä aikaansaatu lu-
jittuminen on enemminkin seurausta yksinomaan tunkeutumi-
sesta kapillaarituloihin ja kapillaarien seinämien peit-
tymisestä polymeerikalvolla, josta seuraa, että kivilajil-
la ei ole mitään merkitystä keksinnön mukaisen menetelmän
5 kannalta eikä se toisin kuin tunnetun pihappoesterimene-
telmän yhteydessä aseta mitään rajoitusta keksinnön mukai-
selle menetelmälle.

Pahasti vaurioituneiden rakenteiden entistäminen
10 tapahtuu keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti levit-
tämällä muotoiltavissa olevaa massaa, joka koostuu liuok-
sesta, joka sisältää 3 - 70 paino-% alifaattista isosya-
naattia ja 97 - 30 paino-% sen suhteen inerttiä liuotinta
tai sen suhteen inerttiä liuotinseosta ja mineraaliaine-
15 osista. Edullinen pitoisuusalue on 8 - 30 paino-% isosya-
naattia ja 92 - 70 paino-% liuotinseosta.

Tällä tavalla levitetyn muotoiltavissa olevan kivi-
korvausmassan ollessa kyseessä liuotin haihtuu ja jäljelle
jäävä isosyanaatti kovettuu kosteuden vaikutuksesta ja
20 kovettunut massa korvaa siten jo hävinneen kiviaineksen,
jolloin on tarkoituksenmukaista muotoiltavissa olevassa
massassa käytettävien mineraaliaineosien valinnan kautta
huolehtia siitä, että siten korvattujen kivenosien ulkonä-
kö on samanlainen kuin muun kiven.

25 Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan liuosten
levittämiseen käyttää sinänsä tunnettuja menetelmiä. Hyd-
rofobisointiin voidaan käyttää suihkutusta, sivelyä tai
huuhtelua. Jo vahingoittuneiden rakenteiden korjaamisessa
tulee sen sijaan kyseeseen liotus liuoksessa tai ellei
30 tämä ole mahdollista rakenteen koon vuoksi, useaan kertaan
tehtävä sively tai suihkutusta tai levitys juoksevan kalvon
avulla (huuhtelu).

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavin esimerkein
ja testataan samalla saatujen keksinnön mukaisella mene-
35 telmällä käsiteltyjen kiviläytöiden ominaisuuksia käsit-

telemättömien kiviäytteiden ominaisuuksiin verrattuina ja esitetään tulokset.

Esimerkki 1

Mekaaniset murtotestit

5 Murtokokeisiin leikattiin Sóskutin pehmeästä kalkkilohkokivestä kappaleita, joiden mitat olivat 4 x 4 x 16 cm. Näytekappaleet kyllästettiin kapillaarivaikutuksen seurauksena liuoskerroksesta tapahtuvan imeytymisen kautta ja testattiin käsittelyn jälkeen verrattuna käsittelemättömiin näytteisiin.

Sóskutin lohkokivellä tehty koe

15	Käsittelemätön näyte-kappale		Käsittely polyisosyanaattiesipolymeerin liuoksella seoksessa, joka sisältää 50 paino-% ksyleeniä ja 50 paino-% metyyli-isobutyliketonia			
	δ	b	Liuoksen väkevyyys (paino-%)	δ	b	Lisäys (%)
20	8,1	32,5	10	30,2	47,6	δ 276 b 46

Sóskutin kivilouhoksen pintakerroksesta otettu lohkokivi

25	Käsittelemätön näyte-kappale		Käsittely polyisosyanaattiesipolymeeriliuoksella			
	δ	b	Liuoksen väkevyyys (paino-%)	δ	b	Lisäys (%)
	8,0	30	10	32	48	δ 300 b 60

30 δ = Taivutusvetolujuus b = Puristuslujuus

Esimerkki 2

Rapautuneen Sóskutin pehmeän kalkkilohkokiven kulumiskestävyuden tutkiminen Böhmin menetelmällä

35 Lohkokivikappaleiden pintaan imeytettiin liuosta, joka sisälsi 12 % polyisosyanaattiesipolymeeria seoksessa, joka sisälsi 50 paino-% ksyleeniä ja 50 paino-% metyyli-isobutyliketonia, jolloin liuos tunkeutui kiveen kapillaarivaikutuksen seurauksena.

Siten käsitellylle kivinäytteelle ja käsittelemättömälle kivinäytteelle tehtiin kulumiskestävyystesti Böhmin menetelmällä. Tällöin saatiin seuraavat tulokset:

5		Ennen kulumuskoe-		Kulumuskoe-		Erotus		Lisäys (%)
		Massa (g)	Paksuus (mm)	Massa (g)	Paksuus (mm)	Massa (g)	Paksuus (mm)	
10	Käsittelemätön	382,7	41,3	285,8	31,2	96,9	10,1	35
	Käsitelty	332,4	40,6	275,8	34,0	56,6	6,6	

Esimerkki 3

15 Söskutin pehmeässä kalkkilohkokivessä tapahtuvan höyryn diffuusion tutkiminen

20 Kokeet perustuivat siihen, että määritettiin kosteusmäärä, joka sitoutui CaCl_2 :iin ilmasta, joka diffusoi-
tui kiekon muotoisen näytekappaleen läpi, jonka läpimitta oli 7 cm. Näytteiden käsittelyyn käytetyt polyisosyanaattiesipolymeeriliuokset sisälsivät 15 paino-% esipolymeeria seoksessa, joka koostui 50 paino-%:sta ksyleeniä ja 50 paino-%:sta metyyli-isobutyryliketonia. Lohkokiviekot imivät liuosta kapillaarivaikutuksen seurauksena.

25 Saatiin seuraavat tulokset:

30	Käsittelemätön	Parametri		CaCl ₂ :n massan kasvu (g)	Höyryn diffuusion väheneminen (%)
		Kokeen kesto (h)	Paksuus (cm)		
	Käsitelty	984	2,20	19,5	18,5
		984	2,23	15,9	

Esimerkki 4**Jäätymisenkeston tutkiminen**

Sóskutin pehmeästä kalkkilohkokivestä valmistettiin kappaleita, joiden koko on 4 x 4 x 16 cm ja valmistettiin samanlaisia näytekappaleita kivenkorvausmateriaalin testaamista varten.

Käsittelyyn käytetty liuos sisälsi 12 paino-% polyisosyanaattiesipolymeeria seoksessa, jossa oli 50 paino-% ksyleeniä ja 50 paino-% metyyli-isobutyylketonia ja näytekappale imi esipolymeerin liuoksesta kapillaarivaikutuksen seurauksena.

Testausmenetelmä:

Mitattiin syklien, joissa tehtiin jäädytys lämpötilassa -20 °C ja sulatus +20 °C:isessä vedessä, lukumäärä. Verrattiin syklimäärää, jonka kappale kesti vaurioitumatta.

Sóskutin pehmeän kalkkikiven jäätymisenkesto parani 60 % keksinnön mukaisella liuoksella tehdyn käsittelyn seurauksena.

Esimerkki 5**Veden vastaanoton määrittäminen**

Kussakin kokeessa pidettiin vedessä viittä yhtä suuriksi leikattua kappaletta Ihrlen hiekkakiveä ja Udelfangin hiekkakiveä käsittelemättöminä ja kyllästettyinä keksinnön mukaisella 6-paino-%:isellä polyisosyanaattiesipolymeeriliuoksella seoksessa, jossa oli 50 paino-% ksyleeniä ja 50 paino-% metyyli-isobutyylketonia.

Tulokset annetaan seuraavassa:

Ihrlen hiekkakivi (käsittelemätön)

5	Näytteen nro	Massa (g)				Kuivauk- sen jäl- keen	Mitat (mm)		
		Vedessäpitoaika (vrk)					Pi- tuus	Le- veys	Kor- keus
	5	6	7	8					
	1	314,33	314,40	314,54	314,54	294,10	52	52	52
	2	312,63	312,73	312,82	312,82	292,05	52	52	51
	3	310,98	311,09	311,22	311,22	290,73	51	51	52
10	4	310,17	310,33	310,39	310,39	289,51	51	51	52
	5	309,47	309,66	309,78	309,78	289,58	51	51	52

15	Näytteen nro	Kui- vana	Massa (g)		Irtoti- heys (kg/ dm ³)	Veden vast.otto (p-%)	Vast.otto (til-%)
			Vedellä kylläs.	Veden vast.otto W _a			
	1	294,10	314,54	20,44	2,09	6,95	14,54
	2	292,05	312,82	20,77	2,12	7,11	15,06
20	3	290,73	311,22	20,49	2,15	7,05	15,15
	4	289,51	310,39	20,88	2,14	7,21	15,44
	5	289,58	309,78	20,20	2,14	6,98	14,94

25 Ihrlen hiekkakivi (kyllästetty keksinnön mukaisella liuoksella)

30	Näytt. nro	Massa (g)				Kuivauk- sen jäl- keen	Mitat (mm)		
		Vedessäpitoaika (vrk)					Pi- tuus	Le- veys	Kor- keus
	5	6	7	8					
	1a	297,49	297,67	297,86	297,86	292,88	52	51	51
	2a	297,65	297,84	298,02	298,02	292,93	52	51	51
	3a	297,04	297,18	297,31	297,31	292,72	52	51	51
	4a	293,58	293,70	293,84	293,85	289,40	52	51	50
35	5a	292,39	292,54	292,66	292,66	288,14	52	51	50

Näytt. nro	Kui- vana	Massa (g)		Irtoti- heys (kg/dm ³)	Veden vast.otto (p-%)	Vast.otto (til-%)	
		Vedellä kylläs.	Veden vast.otto W _a				
5	1a	292,88	297,86	4,98	2,17	1,70	3,68
	2a	292,93	298,02	5,09	2,17	1,74	3,76
	3a	292,72	297,31	4,59	2,16	1,57	3,39
	4a	289,46	293,85	4,45	2,18	1,54	3,36
	5a	288,14	292,66	4,52	2,17	1,57	3,41
Keskiarvo:						1,62	3,52

Udelfangin hiekkakivi (käsittelemätön)

Näytt. nro	Vedessäpitoaika (vrk)	Massa (g)				Kuivauk- sen jäl- keen	Mitat (mm)			
		5	6	7	8		Pi- tuus	Le- veys	Kor- keus	
15	1	277,61	277,90	278,07	278,07	256,11	51	51	50	
	2	277,37	277,60	277,77	277,77	256,47	51	51	50	
	20	3	281,17	281,41	281,66	281,66	261,53	51	51	50
		4	274,53	274,85	275,05	275,05	251,95	51	51	50
		5	269,33	269,61	269,81	269,81	245,43	51	51	50
25	1	256,11	278,07	21,96	1,97	8,57	16,87			
	2	256,47	277,77	21,30	1,97	8,31	16,38			
	30	3	261,53	281,66	20,13	2,01	7,70	15,48		
		4	251,95	275,05	23,10	1,94	9,17	17,76		
		5	245,43	269,81	24,38	1,89	9,93	18,75		
Keskiarvo:						8,74	17,05			

Udelfangin hiekkakivi (kyllästetty keksinnön mukaisella liuoksella)

5	Näytt. nro	Massa (g)				Kuivauksen jälkeä	Mitat (mm)		
		5	6	7	8		Pi-tuus	Leveys	Korkeus
	1a	270,09	270,49	270,85	271,10	267,12	50	50	51
	2a	248,19	248,95	249,61	250,47	243,10	50	50	51
	3a	251,81	252,38	252,80	253,20	248,26	50	50	51
10	4a	250,56	250,92	251,14	251,50	247,89	50	50	51
	5a	250,01	250,80	251,38	252,08	245,25	50	50	51

15	Näytt. nro	Kui- vana	Massa (g)		Irtoti- heys (kg/dm ³)	Veden vast.otto	
			Vedellä kylläs.	Veden vast.otto w _a		(p-%)	(til-%)
	1a	267,12	271,10	3,98	2,10	1,49	3,12
	2a	243,10	250,47	7,37	1,91	3,03	5,78
	3a	248,26	253,20	4,94	1,95	1,99	3,87
20	4a	247,89	251,50	3,61	1,94	1,46	2,83
	5a	245,25	252,00	6,75	1,92	2,75	5,29

Keskiarvo: 2,14 4,18

25

Esimerkki 6

Quervainin mukainen muunnettu kiteytymistesti

Käytettiin samanlaisia Udelfangin hiekkakivestä valmistettuja näytekappaleita kuin esimerkissä 5 (viisi käsittelemätön kappaletta ja viisi kappaletta, jotka oli käsitelty keksinnön mukaisella liuoksella esimerkissä 5 kuvatulla tavalla). Kappaleille tehtiin Quervainin mukainen kiteytymistesti käyttämällä 10-%:ista natriumsulfaattiliuosta.

35 Käsittelemättömissä näytteissä havaittiin 10 syklin jälkeen hiekan irtoamista, kun taas käsiteltyjen näytekappaleiden kohdalla ei esiintynyt muutoksia edes 20 syklin jälkeen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä avohuokoisten kivirakenteiden tekemiseksi hydrofobisiksi, joita rakenteita ympäristövaikutukset ja/tai mikro-organismit eivät ole vahingoittaneet, t u n n e t t u siitä, että

1.1. liuosta, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta, levitetään rakenteelle suihkuttamalla, sivelemällä tai huuhtomalla, jolloin

1.2. isosyanaatin pitoisuus liuoksessa on ennalta säädetty alueelle 1 - 10 paino-% ja vastaavasti liuottimen osuus alueelle 99 - 90 paino-% rakenteen avoimen kapillaarirakenteen koon mukaan sillä tavalla, että liuos kovettuu kosteuden vaikutuksen jälkeen muodostaen polymeerikalvon kapillaarien seinämien pinnoille ja säilyttäen höyryn diffuusiokyvyn kapillaarijärjestelmässä.

2. Menetelmä ympäristövaikutusten ja/tai mikro-organismien vahingoittamien avohuokoisten kivirakenteiden lujittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

2.1. liuosta, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta, levitetään rakenteelle imeyttämällä, huuhtomalla tai useaan kertaan suihkuttamalla tai sivelemällä, jolloin

2.2 isosyanaatin pitoisuus liuoksessa on ennalta säädetty alueelle 3 - 15 paino-% ja vastaavasti liuottimen osuus alueelle 97 - 85 paino-% rakenteen avoimen kapillaarirakenteen koon mukaan sillä tavalla, että liuos kosteuden vaikutuksen jälkeen peittää kapillaarien seinämät polymeerikalvolla ja kovettuu ja lujittaa vaurioituneen kivirakenteen säilyttäen höyryn diffuusiokyvyn kapillaarijärjestelmässä.

3. Menetelmä ympäristövaikutusten ja/tai mikro-organismien pahasti vahingoittamien avohuokoisten kivira-

kenteiden entistämiseksi, jotka rakenteet ovat menettäneet osan kiviaineksestaan, t u n n e t t u siitä, että

5 3.1. muotoiltavissa olevaa massaa, joka koostuu alifaattisesta isosyanaatista ja yhdestä tai useammasta isosyanaatin suhteen inertistä liuottimesta samoin kuin mineraaliaineosista, levitetään rakenteen vaurioituneille kohdille, jolloin

10 3.2. isosyanaatin pitoisuus, laskettuna isosyanaatista ja liuottimesta koostuvasta liuoksesta, on 8 - 30 paino-% ja liuottimen osuus vastaavasti 92 - 70 paino-%, ja

3.3. massa kovettuu sitten kosteuden vaikutuksesta muodostaen kiveä korvaavaa ainesta.

15 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alifaattisena isosyanaattina käytetään polyisosyanaattiesipolymeeria.

20 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään polyisosyanaattiesipolymeeria, joka sisältää noin 8,5 paino-% reaktiokykyisiä NCO-ryhmiä.

25 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin koostuu ksyleenistä, metyyli-isobutyryliketonista, liuotinnaftasta, tolueenista, etyyliasetaatista, isobutyryliasetaatista, asetonista tai metoksipropyyliasetaatista joko yksinään tai seoksena.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään jotakin seuraavista liuotinseoksista:

30 30 paino-osaa ksyleeniä ja 100 paino-osaa metyyli-isobutyryliketonia;

250 paino-osaa isobutyryliasetaattia, 180 paino-osaa ksyleeniä ja 350 paino-osaa liuotinnaftaa;

35 250 paino-osaa metyyli-isobutyryliketonia, 180 paino-osaa ksyleeniä ja 350 paino-osaa liuotinnaftaa;

30 paino-osaa ksyleeniä, 80 paino-osaa asetonia ja
80 paino-osaa isobutyyliaasettaattia;

100 paino-osaa etyyliasettaattia, 70 paino-osaa to-
luenia ja 30 paino-osaa asetonia;

5 100 paino-osaa toluenia, 30 paino-osaa asetonia ja
30 paino-osaa metoksiipropyyliaasettaattia.

Patentkrav

1. Förfarande för hydrofobisering av stenstrukturer med öppna porer, vilka strukturer ej skadats av omgivningens inverkningar och/eller mikroorganismer, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att

1.1. en lösning bestående av ett alifatiskt isocyanat och ett eller flera i förhållande till isocyanatet inerta lösningsmedel, anbringas på strukturen genom besprutning, bestrykning eller spolning, varvid
10

1.2. koncentrationen av isocyanatet i lösningen på förhand reglerats till området 1 - 10 vikt-% och andelen lösningsmedel motsvarande till området 99 - 90 vikt-% beroende på storleken av den öppna kapillarstrukturen i
15 strukturen så, att lösningen efter inverkan av fukt härddas under bildande av en polymerfilm på ytan av kapillärväggarna och under upprätthållande av ångdiffusionsförmågan i kapillarsystemet.

2. Förfarande för förstärkning av stenstrukturer med öppna porer, vilka strukturer skadats av omgivningens
20 inverkningar och/eller mikroorganismer, k ä n n e t e c k n a t därav, att

2.1. en lösning bestående av ett alifatiskt isocyanat och ett eller flera i förhållande till isocyanatet inerta lösningsmedel, anbringas på strukturen genom
25 impregnering, spolning eller flerfaldig besprutning eller bestrykning, varvid

2.2. koncentrationen av isocyanatet i lösningen reglerats till området 3 - 15 vikt-% och andelen lösningsmedel motsvarande till området 97 - 85 vikt-% beroende på
30 storleken av den öppna kapillarstrukturen i strukturen så, att lösningen efter inverkan av fukt täcker kapillärväggarna med en polymerfilm och härddas och förstärker den skadade stenstrukturen under upprätthållande av ångdiffusionsförmågan i kapillarsystemet.
35

3. Förfarande för restaurering av stenstrukturer med öppna porer, vilka strukturer svårt skadats av omgivningens inverkningar och/eller mikroorganismer och vilka delvis förlorat sin stensubstans, k ä n n e t e c k n a t
5 därav, att

3.1. en formbar massa bestående av ett alifatiskt isocyanat och ett eller flera i förhållande till isocyanatet inerta lösningsmedel samt mineralbeståndsdelar anbringas på de skadade ställena i strukturen, varvid

10 3.2. koncentrationen av isocyanatet, beräknat på lösningen bestående av isocyanat och lösningsmedel, är 8 - 30 vikt-% och andelen lösningsmedel motsvarande 92 - 70 vikt-%, och

15 3.3. massa härddas därefter under bildande av en stenersättning under inverkan av fukt.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att som alifatiskt isocyanat används en polyisocyanatförpolymer.

20 5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att en polyisocyanatförpolymer innehållande ca 8,5 vikt-% reaktiva NCO-grupper används.

25 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet består av xylen, metylisobutylketon, solventnafta, toluen, etylacetat, isobutylacetat, aceton eller metoxipropylacetat ensamt eller som blandning.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att någon av följande lösningsmedelblandningar används:

30 30 viktdelar xylen, och 100 viktdelar metylisobutylketon;

250 viktdelar isobutylacetat, 180 viktdelar xylen och 350 viktdelar solventnafta;

35 250 viktdelar metylisobutylketon, 180 viktdelar xylen och 350 viktdelar solventnafta;

30 viktdelar xylen, 80 viktdelar aceton och 80 viktdelar isobutylacetat;

100 viktdelar etylacetat, 70 viktdelar toluen och 30 viktdelar aceton;

5 100 viktdelar toluen, 30 viktdelar aceton och 30 viktdelar metoxipropylacetat.