



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **303627**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 04 B 41/63, C 08 F 20/18,
C 09 D 133/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19912625	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	04.07.1991	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	04.07.1991	(30) Prioritet	05.07.1990, DE, 4021502
(41) Alm. tilgj.	06.01.1992		
(45) Meddelt dato	10.08.1998		

(73) Patenthaver	BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner	Bernhard Dotzauer, Maxdorf, DE Eckehardt Wistuba, Bad Dürkheim, DE Manfred Schwartz, Ludwigshafen, DE Rolf Petri, Frankenthal, DE Bertold Bechert, Gruenstadt, DE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Betongstein belagt med kopolymerfilm, samt fremgangsmåte for fremstilling av betongsteinen**

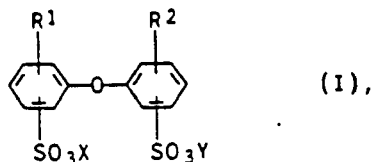
(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Betongstein som på minst én av overflatene er overtrukket med en film, eventuelt fylt med hjelpestoffer, av en kopolymer av

a) 65 - 100 vekt% akrylester av C₁- til C₈-alkanoler, metakrylester av C₁- til C₈-alkanoler og/eller vinylaromatiske monomerer og

b) 0 - 35 vekt% ytterligere kopolymeriserbare monomerer, med en glasstemperatur fra -25 til +30°C, idet filmen inneholder 0,5 - 10 vekt%, beregnet på kopolymeren, av en forbindelse med den generelle formel I

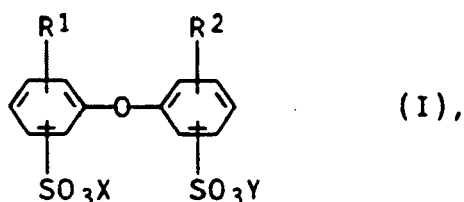


hvor R¹ og R² betyr hydrogen eller C₄- til C₂₄-alkyl og ikke samtidig er hydrogen, og hvor X og Y kan være alkalimetallioner eller ammoniumioner, samt en fremgangsmåte for fremstilling av betongsteinen.

Oppfinnelsen angår en betongstein som på minst én av overflatene er overtrukket med en eventuelt med hjelpestoffer fylt film av en kopolymer av

a) 65 - 100 vekt% akrylester av C₁- til C₈-alkanoler, met-
akrylester av C₁- til C₈-alkanoler og/eller vinylaromatiske monomerer og

b) 0 - 35 vekt% ytterligere kopolymeriserbare monomerer, med en glasstemperatur fra -25 til +30°C, kjennetegnet ved at filmen inneholder 0,5 - 10 vekt%, beregnet på kopolymeren, av en forbindelse med den generelle formel I



hvor R¹ og R² betyr hydrogen eller C₄- til C₂₄-alkyl og ikke samtidig er hydrogen, og hvor X og Y kan være alkalimetallioner eller ammoniumioner.

Betongstein, spesielt betongtakstein, fremstiller man av mørtler hvis konsistens muliggjør den endelige formgivning. Taksteinenes form blir bevart også under herdeprosessen, som for det meste foregår ved temperaturer mellom 40 og 100°C. Betongtakstein har en tendens til kalkutblomstringer; disse oppstår ved reaksjon mellom kalsiumhydroksyd på taksteinens overflate og karbondioksyd fra luften. Kalsiumhydroksyd kan oppstå på taksteinens overflate under utherden, men også under påvirkning av været. Resultatet er flekkede, uanselige tak.

Som sjiktmasse anvendes polymerdispersjoner (se DE-A 2 164 256). De resultater som ble oppnådd med tidligere kopolymerisjikt var imidlertid ikke slik som ønsket. Steinene ble i tillegg sterkt tilsmusset.

I DE-A 3 901 073 beskrives en betongtakstein som er overtrukket med et kopolymerisat, som i innpolymerisert form inneholder en organisk tinnforbindelse. I dette patentskrift er emulgatoren I ikke nevnt.

Fra den tyske patentsøknad P 4 003 909.9 og DE-A 3 827 975 er fremgangsmåter for forhindring av blomstringsforekomster på mineralske substrater kjent, idet det anvendes

kopolymerisater med en glassovergangstemperatur mellom -25 og +30°C. Fremgangsmåten krever imidlertid tilsetning av spesielle stoffer, nemlig aromatiske ketoner, og som ytterligere fremgangsmåtettrinn, bestråling av belegget med ultrafiolett lys.

Oppgaven var i henhold til dette å finne en betongstein som på enkel måte er påført et sjikt som praktisk talt ikke oppviser blomstring og som spesielt ved høyere temperatur bare viser liten grad av tilsmussing. Sjiktet skal i tillegg så hurtig som mulig utfolde sin virkning.

Det ble nå funnet at den innledningsvis definerte betongstein fyller de forannevnte krav.

Videre ble en fremgangsmåte for fremstilling av en slik betongstein funnet. Det vises i denne sammenheng til krav 5.

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av underkravene.

Kopolymerene består av a) 65 - 100, foretrukket 80 - 100, og spesielt 90 - 99 vekt%, beregnet på kopolymeren, akrylester av C₁- til C₈-alkanoler, metakrylester av C₁- til C₈-alkanoler og/eller vinylaromatiske monomerer. Foretrukket anvendes minst to monomerer. Akryl- og metakrylesternes alkanoler kan være lineære, forgrenede eller cycliske. Det dreier seg vanligvis om metanol, etanol, propanol, n-, iso- og t-butanol, n-pentanol, n-heksanol, etylheksanol, n-oktanol, cykloheksanol og foretrukket metanol, n-butanol og etylheksanol.

Vinylaromatiske monomerer med vanligvis inntil 20 C-atomer er generelt styrener, som på kjernen er substituert med C₁- - C₄-alkylgrupper, klor eller brom, så som α -metylstyren, para-metylstyren, para-klorstyren eller para-bromstyren, og spesielt styren i seg selv.

Andre monomerer b), som kan kopolymeriseres med de forannevnte monomerer, anvendes i mengder på inntil 35 vekt%, fortrinnsvis 20 vekt%, spesielt 1 - 10 vekt%, basert på kopolymeren. Det kan eksempelvis dreie seg om akrylnitril, metakrylnitril, α -olefiner, så som etylen, propen eller isobuten, diener, så som butadien og isopren, vinylklorid, vinylidenklorid, akrylsyre, metakrylsyre, itakonsyre, maleinsyre, fumarsyre, amider av disse syrer, tetrahydrofur-

furylakrylat og -metakrylat, alkoksyalkylakrylater og -metakrylater med 1 - 4 C-atomer i alkoksy- og/eller i alkylresten, så som 2- eller 3-metoksy-n-butylakrylat og -metakrylat. Foretrukket er akrylsyre, metakrylsyre, amider av disse, akrylnitril og metakrylnitril. I mange tilfeller oppnås gode resultater med kopolymerer som ikke inneholder noen monomerer b.

Det er vesentlig ifølge oppfinnelsen at kopolymeren oppviser en glasstemperatur på fra -25 til +30°C, spesielt fra -12 til +22°C.

Glasstemperaturen kan bestemmes ifølge vanlige metoder, for eksempel ved måling av E-modulen i krypforsøk som funksjon av temperaturen, eller med differensialtermoanalyse (DTA) (se i denne forbindelse A. Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), 125-134).

Typiske kombinasjoner av monomerer a med glasstemperaturer som ligger i det område som skal oppnås ifølge oppfinnelsen, er f.eks. (i vekt%):

- 65% 2-etylheksylakrylat, 35% styren,
- 20 - 55% 2-etylheksylakrylat, 45% styren,
- 60% 2-etylheksylakrylat, 20% metylmetakrylat, 20% styren,
- 55% 2-etylheksylakrylat, 35% butylmetakrylat, 10% styren,
- 25 - 25% butylakrylat, 25% 2-etylheksylakrylat, 50% styren,
- 60% butylakrylat, 40% styren,
- 50% butylakrylat, 50% styren,
- 30% butylakrylat, 30% 2-etylheksylakrylat, 20% styren, 20% metylmetakrylat,
- 30 - 35% butylakrylat, 30% metylmetakrylat, 35% butylmetakrylat.

Ved ytterligere innbygging av monomerer b påvirkes likeledes kopolymerenes glasstemperaturer. Derfor må det eventuelt følge en tilpassing av de ovenfor angitte mengdeforhold for monomerene a.

Forbindelsene I anvendes fortrinnsvis i mengder på 0,5 - 4, særlig 0,5 - 3 og spesielt 1 - 2 vekt%, beregnet på kopolymeren.

I formelen I betyr R^1 og R^2 fortrinnsvis lineære eller forgrenede alkylrester med 6 - 18 C-atomer eller hydrogen, og spesielt med 6, 12 og 16 C-atomer, idet R^1 og R^2 ikke begge samtidig er hydrogen. X og Y er fortrinnsvis natrium-, kalium- eller ammoniumioner, og spesielt natrium. Spesielt foretrukket er X og Y natrium, R^1 en forgrenet alkylrest med 12 C-atomer og R^2 hydrogen eller R^1 . I teknikken anvendes ofte blandinger som oppviser en andel på 50 - 90 vekt% av det monoalkylerte produkt, eksempelvis Dowfax[®] 2A1 (varemerke til Dow Chemical Company).

Disse forbindelser er generelt kjent som emulgatorer, eksempelvis fra US-A 4 269 749, og kan fåes i handelen.

Emulgatoren I tilsettes fortrinnsvis til kopolymeren ved fremstillingen av denne. Den kan imidlertid også helt eller delvis tilsettes til kopolymeren etter at den er polymerisert. Kopolymeren kan være fremstilt på i og for seg vanlig måte ved radikalisk kopolymerisasjon av monomere a og b i vandig emulsjon. Det kan anvendes sats-prosesser eller til-løpsprosesser, hvor initiatoren og/eller monomerer som eventuelt er emulgert i vann kan tilsettes under polymerisasjonen, enten porsjonsvis eller kontinuerlig (se eksempelvis Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering, bd. 6 (1986) 1-52). Den vandige polymerdispersjon som oppstår har som oftest en konsentrasjon av kopolymer på 40 - 60 vekt%. Som emulgeringsmiddel foretrekkes 0,5 - 4, særlig 0,5 - 3, og spesielt 1 - 2 vekt% av forbindelse 1, beregnet på kopolymeren. Eventuelt kan det i tillegg anvendes vanlige emulgeringsmidler, så som anioniske og/eller ikke-ioniske emulgatorer, eksempelvis natriumdialkylsulfosuksinater, natriumsalter av sulfaterte oljer, natriumsalter av alkylsulfonsyrer, natrium-, kalium- og ammoniumalkylsulfater, alkalisalter av sulfonsyrer, oksalkylerte C_{12} - til C_{24} -fettalkoholer og oksalkylerte alkylfenoler, såvel som oksetylerte fettsyrer, fettalkoholer og/eller fettamider, oksetylerte alkylfenoler, videre natriumsalter av fettsyrer, så som natriumstearat og natriumoleat, eller fettalkoholsulfater og fettalkoholetoksylder.

De vandige dispersjoner av kopolymerene danner ved romtemperatur glinsende, klare og seig-fleksible filmer som opp-

tar bare lite vann; etter 24 timers vannlagring måles mindre enn 10, for det meste mindre enn 5%. De inneholder vanligvis ikke myknere og filmdannende midler.

For fremstilling av besjiktningssmasser innarbeider man på kjent vis uorganiske fyllstoffer og farvepigmenter i de vandige dispersjoner av kopolymerene, og innstiller den ønskede viskositet med vann. Som uorganiske fyllstoffer kommer f.eks. i betraktning: Kritt, kvartsmel og/eller tungspat. Mengdene av pigmenter og/eller fyllstoffer ligger vanligvis mellom 50 og 450 vektdeler, beregnet på kopolymeren som 100 vektdeler.

Når det gjelder betongsteiner dreier det seg f.eks. om tilformede utførelser av betong og gassbetong, f.eks. plater, rør og spesielt takstein, idet sjiktene også kan påføres ikke utherdede produkter av denne type, spesielt betongtakstein, såkalte "grønne taksteiner". Betongtaksteinen fremstilles på vanlig måte av ferdig blandet betong ved ekstrudering. Den får allerede derved sin endelige form. Sjiktmassen påføres på i og for seg vanlig måte ved påsprøyting, sparkling, påstrykning eller helling, idet det vanligvis anvendes påføringsmengder på 50 - 400, spesielt 100 - 250 g/m², målt i tørr tilstand. Av spesiell interesse er påføringen av slike sjikt på ikke-herdede, såkalte "grønne" betongtaksteiner. Tørkingen av sjiktet eller evt. sjiktene kan gjennomføres på vanlig måte, evt. ved romtemperatur eller litt forhøyet temperatur. For dette formål bringes vanligvis den besjiktede stein inn i et såkalt kammer. Der herdes betongen i løpet av en herdeprosess som varer i 6 - 12 timer ved temperaturer fra 40 til 65°C, og kopolymerisatet i besjiktningssmassen danner en film.

Etter denne prosess blir taksteinen fortrinnsvis påsprøytet besjiktningssmassen en andre gang. Tørkingen finner sted i en tunnelovn ved omluft-temperaturer som ligger på omtrent 100°C. Tunnelovn og etterfølgende avkjølingsstrekning er dimensjonert slik at det finner sted en fullstendig filmdannelse.

Steinene er på denne måte godt beskyttet mot kalkutblomstringer. Videre blir overflaten av sjiktene heller ikke kle-

brige ved forhøyede temperaturer, slik at steinene omtrent ikke opptar smuss.

De i de følgende eksempler angitte deler og prosent er, dersom ikke annet er angitt, vektdeler og vektprosent.

5

Sammenligningseksempel IV

En emulsjon av 45 vektdeler styren (S), 55 vektdeler 2-etylheksylakrylat (EHA), 2,5 vektdeler akrylsyre (AS), 105 vektdeler vann, og 1,5 vektdeler av natriumsaltet av en svovelsyrehalvester av et iso-nonylfenoletoksylyat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter og 0,5 vektdeler av et iso-nonylfenoletoksylyat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter som emulgatorer, ble polymerisert ved hjelp av 0,5 vektdeler natriumperoksydisulfat, ved emulsjons-
15 tilløps-fremgangsmåten ved 90°C.

Eksempel 1

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i sammenligningseksempel IV, imidlertid med den forskjell at det som emulgator ikke ble anvendt blandingen fra sammenlignings-
20 eksempel IV, men 1,5 vektdeler av en teknisk blanding av ca. 80 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium, R¹ en forgrenet alkylrest med 12 C-atomer og R² er hydrogen, og ca. 20 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium og R¹ og
25 R² forgrenede alkylrester med 12 C-atomer. Det oppstod en kopolymerdispersjon med et innhold av kopolymerer på 49 vekt%, målt på vanlig måte ved avdamping av vannet.

Som mål for tilsmussingstilbøyelighet ble målingen av skilleenergien for et prøvelegeme av en ved romtemperatur i 2
30 uker tørket polymerfilm målt ifølge A. Zosel, J. Adhesion (1989) 30 135-139 ved 70°C anvendt. Resultatene i tabell 1 viser klart overlegenheten av emulgatoren ifølge foreliggende krav. Alle eksempler og sammenligningsforsøk ble testet på samme måte.

35

Sammenligningseksempel 2V

En emulsjon av 35 vektdeler n-butylakrylat (BA), 35 vektdeler 2-butylmetakrylat (BMA), 30 vektdeler metylmetakrylat (MMA), 2,5 vektdeler akrylsyre, 105 vektdeler vann,

og 1,5 vektdeler av natriumsaltet av en svovelsyrehalvester av et iso-nonylfenoletoksyilat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter og 0,5 vektdeler av et iso-nonylfenol-etoksyilat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter som emulgatorer, ble polymerisert ved hjelp av 0,5 vektdeler natriumperoksydisulfat, ved emulsjonstilløps-fremgangsmåten ved 90°C.

Eksempel 2

10 Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i sammenligningseksempel 2V, imidlertid med den forskjell at det som emulgator ikke ble anvendt blandingen fra sammenligningseksempel 2V, men det ble anvendt 1,5 vektdeler av en teknisk blanding av ca. 80 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium, R¹ en forgrenet alkylrest med 12 C-atomer og R² er hydrogen, og ca. 20 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium og R¹ og R² forgrenede alkylrester med 12 C-atomer.

Sammenligningseksempel 3V

20 En emulsjon av 20 vektdeler metylmetakrylat, 60 vektdeler 2-etylheksylarylat, 20 vektdeler styren, 2,5 vektdeler akrylsyre, 105 vektdeler vann, og 1,5 vektdeler av natriumsaltet av en svovelsyrehalvester av et iso-nonylfenoletoksyilat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter og 0,5 vektdeler av et iso-nonylfenoletoksyilat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter som emulgatorer, ble polymerisert ved hjelp av 0,5 vektdeler natriumperoksydisulfat, ved emulsjonstilløps-fremgangsmåten ved 90°C.

Eksempel 3

30 Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i sammenligningseksempel 3V, imidlertid med den forskjell at det som emulgator ikke ble anvendt blandingen fra sammenligningseksempel 3V, men det ble anvendt 1,5 vektdeler av en teknisk blanding av ca. 80 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium, R¹ en forgrenet alkylrest med 12 C-atomer og R² er hydrogen, og ca. 20 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium og R¹ og R² forgrenede alkylrester med 12 C-atomer.

Sammenligningseksempel 4V

En emulsjon av 35 vektdeler n-butylmetakrylat, 10 vektdeler styren og 55 vektdeler 2-etylheksylakrylat, 2,5 vektdeler akrylsyre, 105 vektdeler vann, og 1,5 vektdeler av natriumsaltet av en svovelsyrehalvester av et iso-nonylphenoletoksydat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter og 0,5 vektdeler av et iso-nonylphenoletoksydat med et midlere antall på 25 etylenoksyd-enheter som emulgatorer, ble polymerisert ved hjelp av 0,5 vektdeler natriumperoksydisulfat, ved emulsjonstilløps-fremgangsmåten ved 90°C.

Eksempel 4

Det ble anvendt samme fremgangsmåte som i sammenligningseksempel 4V, imidlertid med den forskjell at det som emulgator ikke ble anvendt blandingen fra sammenligningseksempel 4V, men det ble anvendt 1,5 vektdeler av en teknisk blanding av ca. 80 vekt% av en forbindelse I, hvor X og Y er natrium, R¹ en forgrenet alkylrest med 12 C-atomer og R² er hydrogen, og ca. 20 vekt% av en forbindelse II, hvor X og Y er natrium og R¹ og R² forgrenede alkylrester med 12 C-atomer.

Tabell 1

	Monomerer (vekt-Tl)	Skilleenergi i J/m ² ved 80°C	
	-----	-----	
IV	45 S 55 EHA 2,5 AS	4,6	
I	45 S 55 EHA 2,5 AS	2,0	
30	2V	35 BA 35 BMA 30MMA 2,5 AS	4,5
	2	35 BA 35 BMA 30MMA 2,5 AS	1,0
	3V	60 EHA 20MMA 20 S 2,5 AS	8,3
	3	60 EHA 20MMA 20 S 2,5 AS	1,5
35	4V	55 EHA 35BMA 10 S 2,5 AS	4,0
	4	55 EHA 35BMA 10 S 2,5 AS	3,7

P a t e n t k r a v :

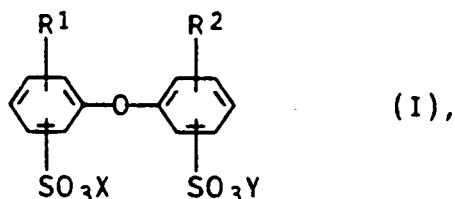
40

1. Betongstein som på minst én av overflatene er overtrukket med en eventuelt med hjelpestoffer fylt film av en kopolymer av

a) 65 - 100 vekt% akrylester av C₁- til C₈-alkanoler, metakrylester av C₁- til C₈-alkanoler og/eller vinylaromatiske monomerer og

b) 0 - 35 vekt% ytterligere kopolymeriserbare monomerer, med en glasstemperatur fra -25 til +30°C,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at filmen inneholder 0,5 - 10 vekt%, beregnet på kopolymeren, av en forbindelse med den generelle formel I



15 hvor R¹ og R² betyr hydrogen eller C₁- til C₂₄-alkyl, idet R¹ og R² ikke samtidig er hydrogen, og X og Y kan være alkalimetallioner eller ammoniumioner.

2. Betongstein ifølge krav 1,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at R¹ og R² betyr lineære eller forgrenede alkylrester med 6 - 18 C-atomer eller hydrogen, idet R¹ og R² ikke begge samtidig er hydrogen, og X og Y betyr natrium-, kalium- eller ammoniumioner.

3. Betongstein ifølge krav 1 eller 2,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at filmen inneholder 0,5 - 4 vekt%, beregnet på kopolymeren, av forbindelsen I.

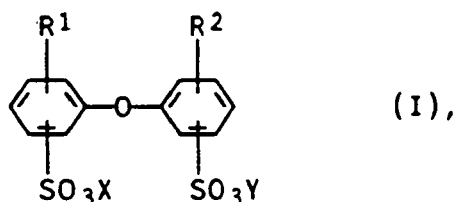
4. Betongstein ifølge krav 1 - 3,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren er fremstilt ved emulsjonspolymerisasjon under anvendelse av forbindelsen I.

5. Fremgangsmåte for fremstilling av en betongstein ifølge krav 1 - 4 ved påføring på minst én overflate av en grønn betongstein av en vandig formulering som inneholder en vandig dispersjon av en kopolymer av

35 a) 65 - 100 vekt% akrylester av C₁- til C₈-alkanoler, metakrylester av C₁- til C₈-alkanoler og/eller vinylaromatiske monomerer og

b) 0 - 35 vekt% ytterligere kopolymeriserbare monomerer, med en glasstemperatur fra -25 til +30°C, karakterisert ved at den vandige formulering som anvendes inneholder 0,5 - 10 vekt%, beregnet på kopolymeren, av en forbindelse med den generelle formel I



10

hvor R¹ og R² betyr hydrogen eller C₄- til C₂₄-alkyl, idet R¹ og R² ikke samtidig er hydrogen, og hvor X og Y kan være alkalimetallioner eller ammoniumioner.

15

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at man påfører formuleringen i slike mengder på betongsteinen at den samlede tørre påførte mengde utgjør 50 - 400 g/m².