

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Innenauskleiden von Rohren oder Rohrteilstücken nach dem sogenannten Insituform-Verfahren unter Verwendung bestimmter Bindemittel (Harz/Härter-Mischungen) sowie die damit erhaltenen Erzeugnisse.

Es ist bekannt, Rohre oder Rohrteilstücke, besonders im Boden verlegte, begehbare und nicht-begehbare Rohre und Leitungen, wie Abwasserkanäle, Gas- und Trinkwasserleitungen oder Öl-Pipelines, nach dem Insituform-Verfahren auszukleiden oder zu reparieren. Bei diesem Verfahren wird ein schlauchförmiges flexibles Laminat aus einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen Membran, z. B. aus Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polyester oder Polyurethan, und einer faserförmigen Schicht, die mit einem noch nicht ausgehärteten Bindemittel imprägniert ist, mittels eines Zufuhr- oder Inversionsrohres in die auszukleidende oder zu sanierende Leitung eingebracht. Dabei liegt die mit dem Bindemittel bzw. Harz getränkte Schicht des Schlauches vorerst nach innen. Nach Befestigung des einen Schlauchendes am Ende des auszukleidenden Rohres wird unter Druck Wasser in das Inversionsrohr gepumpt, wobei sich der Schlauch umstülpt und mit der mit Harz getränkten Seite gegen die Rohrrinnenwände gepresst wird. Die Aushärtung des Harzes wird im allgemeinen durch Einpumpen von heissem Wasser in das Inversionsrohr bewirkt.

Bei diesem Verfahren wurden bisher vor allem ungesättigte Polyesterharze eingesetzt. Diese Polyesterharze sind insofern nachteilig, als sie beim Härten einen relativ starken Schwund zeigen und eine ungenügende Haftfestigkeit auf dem Substrat sowie eine beschränkte Lagerfähigkeit bei Temperaturen über 25°C aufweisen. Ungesättigte Polyester enthalten im allgemeinen auch erhebliche Anteile an Styrol und müssen mittels Peroxiden ausgehärtet werden [vgl. z. B. Prospekt Synolite®, 593-61 0050 der Herstellerfirma SYNRES]. Styrol hat einen unangenehmen Geruch und weist u.a. einen niedrigen Flammpunkt (31-32°C) sowie eine hohe Verdunstungszahl auf. Es ist ferner wegen seines hohen Dampfdruckes in gewerbe-hygienischer Hinsicht nicht unbedenklich.

Ungesättigte Polyesterharze eignen sich z. B. nicht für das Neuauskleiden von Gasleitungen, da die Gasrückstände, wie Teer, die Härtung der Harze beeinträchtigen. Wegen des ihnen anhaftenden unangenehmen Styrolgeruchs und -geschmacks können sie auch nicht zum Auskleiden von Trinkwasserleitungen verwendet werden. Sie sollten ferner mit Vorteil nicht für Leitungen im Grundwasserbereich eingesetzt werden, weil wegen der ungenügenden Haftung des Harzes Grundwasser zwischen die Rohrrinnenwand und die Auskleidung eindringen kann. Der Druck des Grundwassers führt dann häufig zu Ausbeulungen (grossen Blasen) in der Beschichtung, wodurch u.a. der freie Durchfluss des zu transportierenden Mediums behindert wird.

Im Insituform-Verfahren wurden auch schon Epoxidharz/Härter-Systeme eingesetzt, wobei als Härter aromatische oder aliphatische Polyamine verwendet wurden. Diese Systeme zeichnen sich gegenüber Polyesterharzen durch verbesserte Haftfestigkeit, geringeren Schwund und bessere mechanische Eigenschaften, wie erhöhte Zugscherfestigkeit, aus. Sie lassen jedoch bezüglich Lagerstabilität, Härtungstemperaturen und/oder Viskosität noch zu wünschen übrig [vgl. z. B. GB-PS 1.340.063 und 1.449.455; Gas-Wasser-Abwasser, 61, 45-48 (1981) und "Polyester for relining underground pipes" in Australian Plastics and Rubber, Okt. 1980].

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Innenauskleiden von Rohren oder Rohrteilstücken nach dem Insituform-Verfahren, indem man ein schlauchförmiges flexibles Laminat aus einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen Membran und einer faserförmigen Schicht, die mit einem noch nicht ausgehärteten Bindemittel (Harzmischung) imprägniert ist, mittels Flüssigkeitsdruck mit der das Bindemittel aufweisenden Seite so gegen die Rohrrinnenoberfläche presst, dass das Laminat die Gestalt der Rohrrinnenoberfläche annimmt und das Bindemittel in diesem Zustand unter Ausbildung einer festhaftenden Innenauskleidung aushärtet, wobei ein Laminat verwendet wird, das mit einem Bindemittel imprägniert ist, das

(a) als Härter ein Salz aus einem oder mehreren (Poly)Aminen mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom und einem oder mehreren aromatischen Polyolen oder einem oder mehreren aliphatisch substituierten Phenolen, wobei der aliphatische Rest mindestens 9 C-Atome aufweist,

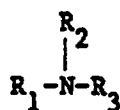
(b) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen und gegebenenfalls

(c) weitere Zusätze enthält.

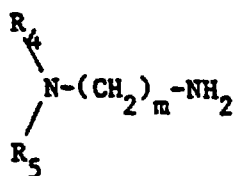
Zur Herstellung der Salze (a) können an sich beliebige aliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische (Poly)Amine mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom verwendet werden. Derartige Amine können (an C-Atomen) auch substituiert sein, z. B. durch Halogenatome, wie Chlor- oder Bromatome, OH- oder CN-Gruppen, Phenylgruppen, C₅₋₈-Cycloalkylgruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit je 1-4 C-Atomen oder Aminoalkylgruppen mit 1-12 und besonders 1-4 C-Atomen.

Beispiele von geeigneten Aminen mit mindestens teilweise aliphatischem Charakter sind solche der Formeln I-V

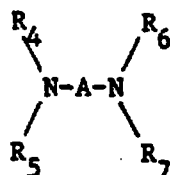
11



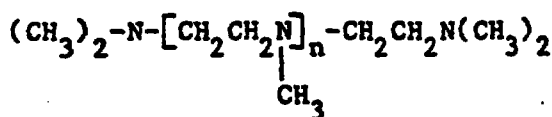
(I)



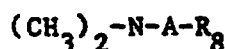
(II),



(III),



(IV) und



(V),

worin m eine Zahl von 2-6, besonders 2 oder 3,
n Null, 1 oder 2,

R₁ C₁₋₁₂-Alkyl besonders Alkyl mit 1-8 und vor allem 1-4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1-4 C-Atomen oder Alkoxyalkyl mit insgesamt 2-6 C-Atomen,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander dasselbe wie R₁ oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenyläthyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

R₄ C₁₋₄-Alkyl, besonders Äthyl und vor allem Methyl,

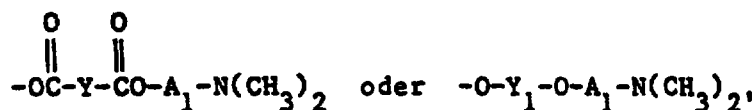
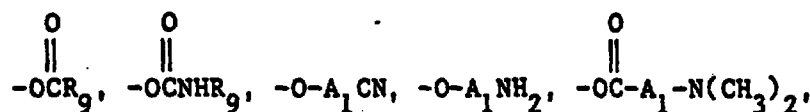
R₅ C₁₋₄-Alkyl, besonders Äthyl und vor allem Methyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

R₆ C₁₋₁₂-Alkyl, besonders Alkyl mit 1-8 und vor allem 1-4 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Phenyläthyl, Benzoyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, -A₁CN oder -A₁CH₂NH₂,

R₇ Wasserstoff oder -A₁CH₂NH₂ oder

R₆ und R₇ zusammen -(CH₂)_p- mit p = 4 oder 5, -(CH₂)₂O(CH₂)₂- oder -(CH₂)₂NH(CH₂)₂-.

R₈ -OR₉,



R₉ C₁₋₁₂-Alkyl, vor allem C₁₋₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

A und A₁ unabhängig voneinander Äthylen, 1,2- oder 1,3-Propylen,

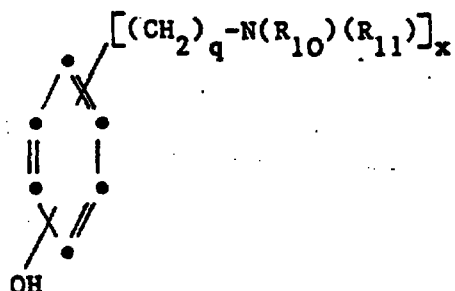
Y die direkte Bindung, -C_rH_{2r}- mit r = 2-10, besonders 2-6,

Phenylen, Toluylen oder Cyclohexylen und

Y₁ -C_rH_{2r}- mit r = 2-10, besonders 2-6, Phenylen, Toluylen oder Cyclohexylen bedeuten.

Geeignet sind auch tertiäre Aminophenole der Formel VI

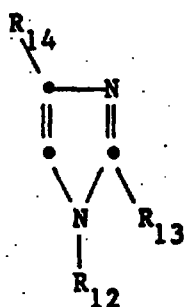
12



(VI),

15 worin q die Zahl 1 oder 2, x eine Zahl von 1-3 und R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkyl, besonders Methyl oder Äthyl darstellen. Als Beispiele von Verbindungen der Formel VI seien genannt: Dimethylaminomethylphenol, Diäthylaminomethylphenol, Bis-(Dimethylaminomethyl)phenole, Bis-(Diäthylaminomethyl)phenole, Bis-(Diäthylaminoäthyl)phenole und vor allem 2,4,6-Tris-(Dimethylaminomethyl)phenol.

20 Heterocyclische tertiäre Amine können gesättigt oder ungesättigt und gegebenenfalls substituiert sein, z. B. durch Halogenatome, Alkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppen. Geeignet sind beispielsweise gegebenenfalls substituierte Pyrazole und Imidazole, sowie N-substituierte Pyrrole, Pyridine, Pyrazine, Indole, Piperidine und Piperazine. Als N-Substituenten kommen vor allem Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen, Phenyl- oder Benzylgruppen in Betracht. Als Beispiele solcher Heterocyclen seien erwähnt: N-Methylpyrrol, Pyrazol, N,N'-Dimethyl- und N,N'-Diäthylpyrazin, N-Methyl- und N-Äthylindol, N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Benzylpyridin, N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Isopropylpiperidin, N,N'-Dimethyl- und N,N'-Diäthylpiperazin. Bevorzugt als heterocyclische tertiäre Amine sind Imidazole der Formel VII



(VII),

30 worin R_{12} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl und R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, wie Chlor oder Brom, C_{1-4} -Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl oder Benzyl darstellen. Als Beispiele seien genannt: Imidazol, 2-Chlor-, 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-n-Propyl- und 2-Phenylimidazol, 4-Methyl- und 4-n-Propylimidazol, 2-Methyl-4-phenylimidazol, 2-Cyclohexyl-4-methylimidazol und 2-Äthyl-4-methylimidazol. Bevorzugt sind Imidazole der Formel VII, worin R_{12} und R_{14} Wasserstoff und R_{13} C_{1-4} -Alkyl, besonders Methyl, Äthyl oder n-Propyl, oder Phenyl darstellen oder worin R_{12} und R_{13} Wasserstoff sind und R_{14} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, besonders Methyl, Äthyl oder n-Propyl, bedeutet.

35 Die Imidazole der Formel VII, worin R_{12} Wasserstoff ist, können auch in Form von Addukten mit Polyglycidyläthern eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist dies beim unsubstituierten Imidazol. Bevorzugt verwendet man für diese Vorreaktion Diglycidyläther von aromatischen Polyolen, insbesondere Bisphenol-A [2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)propan], hydriertem Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxycyclo-hexyl)propan] oder Bisphenol F [Bis(4-hydroxyphenyl)methan].

40 Durch R_1 bis R_6 und R_9 bis R_{14} dargestellte Alkylgruppen, Hydroxyalkylgruppen R_1 bis R_3 und Alkoxyalkylgruppen R_1 bis R_3 können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele seien genannt: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl und n-Dodecyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl; Methoxymethyl, Äthoxymethyl, 2-Methoxyäthyl und 2-Isopropoxyäthyl.

45 Gruppen Y oder $Y_1 = -C_6H_{12}-$ können ebenfalls geradkettig oder verzweigt sein, sind aber bevorzugt geradkettig und weisen 2-6 C-Atome auf.

50 Sind Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppen R_2 oder R_3 substituiert, so handelt es sich insbesondere um Chlor- oder Bromatome, Methyl-, Äthyl-, Methoxy- und Äthoxygruppen. Bevorzugt sind die genannten Reste jedoch unsubstituiert. Stellen Y oder Y_1 Phenylen, Toluylen oder Cyclohexylen dar, so handelt es sich vor allem um 1,3- oder 1,4-Phenylen, 1,4-Toluylen oder 1,4-Cyclohexylen. A und A_1 stellen vorzugsweise Äthylen und vor allem 1,3-Propylen dar.

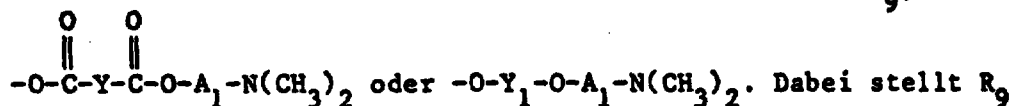
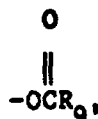
Als Verbindungen der Formel I sind solche bevorzugt, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Hydroxyalkyl und R_3 C_{1-4} -Alkyl, C_{2-4} -Hydroxyalkyl, unsubstituiertes Phenyl, Benzyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl darstellen. Besonders bevorzugt sind Amine der Formel I, worin R_1 und R_2 C_{1-4} -Alkyl und R_3 unsubstituiertes Phenyl und vor allem unsubstituiertes Benzyl darstellen.

Als Verbindungen der Formel II sind solche bevorzugt, worin m die Zahl 2 oder 3, R_4 Methyl oder Äthyl und R_5 Methyl, Äthyl oder Cyclohexyl darstellen.

In Verbindungen der Formel III stellen R_4 und R_5 vorzugsweise je Äthyl und besonders je Methyl dar. R_7 ist bevorzugt Wasserstoff und R_8 ist vorzugsweise Methyl, Äthyl, n -Propyl, Isopropyl, n -Butyl, Isobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzoyl, 2-Cyanoäthyl oder 3-Aminopropyl. Des weiteren sind Verbindungen der Formel III bevorzugt, worin R_6 2-Cyanoäthyl oder 3-Aminopropyl und R_7 3-Aminopropyl bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, worin Äthylen und vor allem 1,3-Propylen ist, R_7 Wasserstoff und R_8 2-Cyanoäthyl oder 3-Aminopropyl bedeuten. Einige Beispiele für Verbindungen der Formel III sind: N,N -Dimethyl- N' -(2-cyanoäthyl)äthylendiamin, N,N -Dimethyl- N' -(3-aminopropyl)äthylendiamin, N,N -Dimethyl- N' -di-(3-aminopropyl)äthylendiamin, N,N -Dimethyl- N' -(2-cyanoäthyl)-1,3-diaminopropan, N,N -Dimethyl- N' -(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan, N,N -Dimethyl- N' -(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan und N,N -Diäthyl- N' -(benzoyl)-1,3-diaminopropan.

In Verbindungen der Formel IV ist n bevorzugt Null oder 1.

R_8 in Formel V ist insbesondere eine Gruppe $-OR_9$.



oder $-O-Y_1-O-A_1-N(CH_3)_2$. Dabei stellt R_9 vorzugsweise Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl dar, Y ist die direkte Bindung, $-(CH_2)_r$ mit $r = 2-6$, 1,3- oder 1,4-Phenylen, Y_1 bedeutet $-(CH_2)_r$ mit $r = 2-6$, 1,3- oder 1,4-Phenylen und A_1 ist Äthylen und insbesondere 1,3-Propylen. Beispiele von Verbindungen der Formel V sind:

β -Dimethylaminoäthyl- β -cyanoäthyläther, γ -Dimethylaminopropyl- β -cyanopropyläther, β -Dimethylaminoäthyl- γ -aminopropyläther, γ -Dimethylaminopropyl- γ -aminoisobutyläther, Essigsäure- β -dimethylaminoäthylester, Essigsäure- β -dimethylaminopropylester, Isobuttersäure-(2)- β -dimethylaminopropylester, Laurinsäure- γ -dimethylaminopropylester, Benzoesäure- β -dimethylaminoäthylester, N -Phenylcarbaminsäure- β -dimethylaminoäthylester, β -Dimethylaminoäthylcarbonat, β -Dimethylaminoäthyl- γ -dimethylaminopropyläther, 1,4-Cyclohexyl-di-(γ -dimethylaminopropyl)äther, Terephthalsäure-di-(γ -dimethylaminopropyl)-ester, Adipinsäure-di-(β -dimethylaminoäthyl)-ester.

Amine der oben erwähnten Art sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden [vgl. z. B. US-PS 4.201.854 und 4.324.739].

Besonders bevorzugt sind als Amine Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 Äthyl und vor allem Methyl darstellen und R_3 unsubstituiertes Phenyl und vor allem unsubstituiertes Benzyl sind, ganz besonders Benzyldimethylamin; Amine der Formel II, worin m die Zahl 2 oder 3 und R_4 und R_5 unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl sind, besonders solche, worin m die Zahl 3 ist und R_4 und R_5 je Methyl oder je Äthyl darstellen; N,N -Dimethyl- N' -(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan, N,N -Dimethyl- N' -(2-cyanoäthyl)-1,3-diaminopropan und vor allem N,N -Diäthyl- N' -(benzoyl)-1,3-diaminopropan, oder Gemische davon; Verbindungen der Formel VI, worin q die Zahl 1 ist und R_{10} und R_{11} je Äthyl und insbesondere je Methyl darstellen, wobei x die angegebene Bedeutung hat; Imidazole der Formel VII, worin R_{12} und R_{14} Wasserstoff sind und R_{13} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl darstellt, sowie Addukte aus den genannten bevorzugten Imidazolen, besonders dem unsubstituierten Imidazol, und Diglycidyläthern von Bisphenol F, hydriertem Bisphenol A oder Bisphenol A.

Geeignete aromatische Polyole zur Herstellung der Salze (a) sind z. B. Resorcin, Hydrochinon, Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A), 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)äthan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon sowie Novolake aus Formaldehyd oder Acetaldehyd und Phenol, Chlorphenol oder Alkylphenolen mit bis zu 9 C-Atomen im Alkyl, insbesondere Kresol- und Phenol-Novolake. Bevorzugt verwendet man Salze aus Phenol-Novolaken und vor allem aus Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A und den oben genannten bevorzugten Aminen. Ganz besonders bevorzugt sind Salze aus Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A und Tris(dimethylaminomethyl)phenol, Dimethylaminomethylphenol, 2- n -Propylimidazol, N,N -Dimethylaminopropylamin, N,N -Diäthylaminopropylamin oder N,N -Diäthyl- N' -(benzoyl)-1,3-diaminopropan und Salze aus Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A und einem Addukt aus Imidazol und einem Diglycidyläther von Bisphenol A oder Bisphenol F.

Als aliphatisch substituierte Phenole kommen vor allem Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl- und Alkatrienylphenole mit 9-18 und vor allem 9-16 C-Atomen in den Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl- und Alkatrienylgruppen in Betracht. Dabei können diese aliphatischen Gruppen geradkettig oder verzweigt sein, sind aber bevorzugt geradkettig. Als Beispiele von aliphatisch substituierten Phenolen seien erwähnt: 3- und 4- n -Nonylphenol, 3- n -Decylphenol, 4- n -Dodecylphenol, 4- n -Tetradecylphenol, 4- n -Pentadecylphenol, 4- n -Octadecylphenol, 4-(2-Nonenyl)phenol, 3-(4-Decenyl)-phenol, 4-(2-Dodecenyl)phenol, 3-(9-Octadecenyl)phenol, 4-(1,3-Decadienyl)phenol, 3-(9,13-Octadecadienyl)phenol, 3-(n -Pentadecatrienyl)phenole, wie das unter der Bezeichnung "Phenol CNSL"

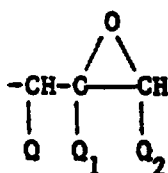
bekannte, aus Cashew nuts extrahierte 3-(2,4,6-Pentadecatrienyl)phenol, und 4-(9,11,15-Octadecatrienyl)phenol. Bevorzugt sind 3- und 4-n-Nonyl-phenol sowie das 3-(2,4,6-Pentadecatrienyl)phenol, insbesondere deren Salze mit 2-n-Propylimidazol oder Tris(dimethylaminomethyl)phenol. Im allgemeinen werden aber als Salze (a) vorzugsweise solche aus definitionsgemässen (Poly)Aminen und aromatischen Polyolen bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die speziell zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens entwickelten Salze (a), soweit sie neu sind. Besonders bevorzugt sind Salze aus Resorcin und 2-n-Propylimidazol, vor allem das 2:1 Salz aus Resorcin und 2-n-Propylimidazol.

Die Herstellung der Salze (a) kann auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung von (Poly)Aminen mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom und aromatischen Polyolen oder definitionsgemässen Phenolen, im allgemeinen durch Erhitzen der Reaktionstemperatur auf Temperaturen zwischen 80 und 150 und vor allem 100 und 130°C, erfolgen. Die Reaktionskomponenten werden dabei zweckmässig in solchen Mengen eingesetzt, dass auf ein Stickstoffäquivalent 1 bis 2 OH-Äquivalente kommen. Die Salze (a) sind flüssig bis hochviskos. Deren Viskosität kann gewünschtenfalls mit geeigneten Verdünnungsmitteln, vor allem hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, reguliert werden. Als Beispiele geeigneter Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel seien erwähnt: Benzylalkohol, Furfurylalkohol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Pinienöl und cyclische Ketone, wie Cyclopentanon und Cyclohexanon. Die Verdünnungsmittel werden im allgemeinen in Mengen von 20-80 Gew.%, bevorzugt 20-50 Gew.%, bezogen auf das Salz (a), eingesetzt. Bevorzugtes Verdünnungsmittel ist Benzylalkohol.

Anstelle der Salze (a) können im erfindungsgemässen Verfahren auch Gemische aus aromatischen Diolen, wie Resorcin und Bisphenolen, vor allem Bisphenol A oder Bisphenol F, mit Salzen aus Verbindungen der Formel VI und gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren verwendet werden. Dabei gilt in Bezug auf bevorzugte Verbindungen der Formel VI das oben Angegebene. Als aliphatische Monocarbonsäuren eignen sich vor allem solche mit bis zu 18 C-Atomen und besonders gesättigte oder ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 6-18 C-Atomen. Beispiele von geeigneten Monocarbonsäuren sind: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Capronsäure, 2-Äthylcapronsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, sowie die unter der Bezeichnung "versatic acids" bekannten hochverzweigten Monocarbonsäuren. Bevorzugte Salze für diese Gemische sind Dimethylaminomethylphenol-2-äthylhexoat oder -oleat und vor allem das Tris(dimethylaminomethyl)phenol-trisoleat und ganz besonders das Tris(dimethylaminomethyl)phenol-tris-2-äthylhexoat. Die Viskosität der genannten Gemische kann gewünschtenfalls ebenfalls durch Zusatz von Verdünnungsmitteln, besonders solchen der oben genannten Art, auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die Salze aus Verbindungen der Formel VI und gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Als Epoxidharze (b) kommen vor allem solche mit durchschnittlich mehr als einer an ein Heteroatom, z. B. an ein S- und vorzugsweise an ein O- oder N-Atom, gebundenen Gruppe der Formel VIII



(VIII)

in Betracht, wobei Q und Q₂ je ein Wasserstoffatom und Q₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet oder Q und Q₂ zusammen -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂- und Q₁ ein Wasserstoffatom bedeuten.

Als Beispiele solcher Harze seien Polyglycidyl- und Poly(β-methylglycidyl)ester genannt, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren ableiten. Beispiele geeigneter Polycarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, dimerisierte oder trimerisierte Linolsäure, Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure.

Weitere Beispiele sind Polyglycidyl- und Poly(β-methylglycidyl)äther, die durch Umsetzung einer mindestens zwei alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit Epichlorhydrin oder mit Allylchlorid und anschliessende Epoxidierung mit Persäuren erhalten werden.

Geeignete Polyole sind z. B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Poly(oxyäthylen)glykole, Propan-1,2-diol, Poly(oxypropylen)-glykole, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)-glykole, Pentan-1,5-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit; Resorcin, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)cyclohex-3-en; ferner aromatische Polyole der oben bei der Herstellung der Salze (a) erwähnten Art.

Als Poly(N-glycidyl)-Verbindungen kommen durch Dehydrochlorierung von Umsetzungsprodukten aus Epichlorhydrin und Aminen mit mindestens zwei Aminwasserstoffatomen erhaltene Produkte in Betracht. Geeignete Amine sind z. B. Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan und Bis(4-methylaminophenyl)methan. Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Äthylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff, oder Hydantoinen, wie 5,5-Dimethylhydantoin, sind weitere geeignete derartige Verbindungen.

Poly(S-glycidyl)verbindungen sind z. B. die Di-S-Glycidyl-derivate von Dithiolen, wie Äthanol-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethyl-phenyl)-äther.

Beispiele für Epoxidharze mit einer oder mehreren Gruppen der Formel VIII, in welcher Q und Q₂ zusammen eine Gruppe -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂- bedeuten, sind Bis(2,3-epoxycyclopentyl)äther, 2,3-Epoxycyclopentylglycidyläther, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)äthan, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6'-methyl-cyclohexan-carboxylat und 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3',4'-epoxy)cyclohexan-dioxan.

Ebenfalls einsetzbar sind Epoxidharze, in welchen die Epoxidgruppen an Heteroatome verschiedener Art gebunden sind, oder in denen einige oder sämtliche Epoxidgruppen mittelständig sind, wie beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, N-Glycidyl-N'-(2-glycidylloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin, Vinylcyclohexendioxid, Limonendioxid und Dicyclopentadiendioxid.

Die genannten Epoxidverbindungen können auch in beliebigen Mischungen untereinander oder mit festen Epoxidharzen, die in der Epoxidharzmischung löslich sind, eingesetzt werden, wobei die Viskosität der Endmischung bei Raumtemperatur zweckmässig kleiner als 15000 mPa.s, vorzugsweise kleiner als 8000 mPa.s, ist.

Besonders bevorzugt setzt man im erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther von zweiwertigen Phenolen, vor allem 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan und 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Polyglycidyläther von Novolaken, oder tetraglycidyliertes 4,4'-Diaminodiphenylmethan ein. Ganz besonders bevorzugt sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther von Bisphenol A, Tetrabrom-Bisphenol A oder Bisphenol F, tetraglycidyliertes 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Polyglycidyläther von Phenol-Formaldehyd- oder Kresol-Formaldehyd-Novolaken, oder Gemische davon.

Die Epoxidharze (b) können mit einem reaktive Verdünner, wie z. B. Phenyl- oder Kresylglycidyläther, Butandiolglycidyläther, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Neopentylglykoldiglycidyläther, oder Glycidylestern von synthetischen hochverzweigten, in der Hauptsache tertiären aliphatischen Monocarbonsäuren, bekannt unter der Bezeichnung "CARDURA E", gemischt sein, vorzugsweise in einer Menge von 3-50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidharze. o-Kresylglycidyläther ist als reaktiver Verdünner bevorzugt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Bindemittel können auch weitere an sich bekannte Zusätze, vor allem Thixotropiemittel und Farbstoffe, enthalten.

Die Salze (a) oder die an deren Stelle verwendbaren oben beschriebenen Gemische werden zweckmässig in einer solchen Menge eingesetzt, dass auf ein Epoxidäquivalent 0,02 bis 0,30, bevorzugt 0,04 bis 0,20, Stickstoffäquivalente kommen.

Zur Sicherstellung einer guten Imprägnierung des Laminats sollte die Viskosität des Bindemittels bei 25°C 6000 mPa.s, bevorzugt 3000 mPa.s und insbesondere 1000 mPa.s nicht übersteigen. Nötigenfalls wird der gewünschte Wert nach dem Vermischen aller Bindemittel-Komponenten durch Zugabe von geeigneten Verdünnungsmitteln eingestellt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Bindemittel (Harzgemische) zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität (bis ca. 8 Tage bei Raumtemperatur) aus, so dass ein frühzeitiges Aushärten des Harzes während der Herstellung, einer allfälligen Lagerung und des Transports der damit imprägnierten Lamine an den Einsatzort vermieden werden kann. Die genannten Bindemittel lassen sich bei niedrigen Temperaturen, im allgemeinen schon bei 60°C, zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften, wie guter Zug- und Biegefestigkeit, und guter Beständigkeit gegen Chemikalien, aushärten. Die mit den definitionsgemässen Bindemitteln erhaltenen Auskleidungen oder Beschichtungen weisen ferner geringen Schwund und eine gute Haftung auf dem Substrat, d.h. auf den Rohrwänden auf, die in vielen Fällen, bedingt durch ihre Zweckbestimmung, ihre Lage oder auch die der Neuauskleidung vorangegangene Reinigung, nass oder mindestens feucht sind. Dies ist überraschend, da Gemische aus Epoxidharzen und handelsüblichen Salzen tertiärer Amine mit organischen Säuren in Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nur unvollständig aushärten und klebrige Überzüge mit ungenügenden mechanischen Eigenschaften ergeben.

Die Herstellung der einseitig mit dem definitionsgemässen Bindemittel beschichteten Lamine sowie die Auskleidung der Rohre nach dem Insituform-Verfahren können auf an sich bekannte Weise vorgenommen werden. Geeignete Methoden, Membran-Materialien und faserförmige Schichtstoffe sind z. B. in den GB-PS 1.340.068 und 1.569.675, den DE-OS 22 40 153 und 23 62 784 sowie dem "Insituform News Digest" der Fa. Insituform (Pipes & Structures) Ltd., England, beschrieben. Der relevante Teil dieser Publikationen ist Bestandteil der vorliegenden Erfindungsbeschreibung. Die Membran besteht bevorzugt aus einer Polyvinylchloridfolie, und als faserförmiger Schichtstoff wird vorzugsweise Polyester-Nadelfilz verwendet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A. Herstellung der Härter

Beispiel 1:

265 g (1 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)phenol und 330 g (3 Mol) Resorcin werden in einem 1,5 Liter Sulfierkolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer ausgerüstet ist, vorgelegt und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 110-120°C aufgeheizt. Im Bereich von 100°C löst sich die phenolische Komponente im Amin. Es erfolgt eine leicht exotherme Reaktion. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird während 60 Minuten zwischen 110-120°C gehalten. Anschliessend wird mit 450 g Benzylalkohol verdünnt. Man erhält eine hellbraune Lösung mit einer Viskosität von 5600 mPa.s bei 25°C; OH-Äquivalent: Stickstoffäquivalent [Val OH:Val N] = 2:1; Festkörpergehalt = 57 Gew.% (Härter Nr. 1).

Beispiel 2:

68 g (1 Mol) Imidazol und 272 g Benzylalkohol werden bei Raumtemperatur (20-25°C) in einem 750 ml Sulfierkolben, der mit Rührwerk, Tropftrichter, Rückflusskühler und Thermometer ausgerüstet ist, vorgelegt. Unter Stickstoff wird das Gemisch auf 100-110°C aufgeheizt, wobei sich das Imidazol klar löst. Man lässt 60 g eines technischen Bisphenol-A-diglycidyläthers (Viskosität 10000 mPa.s bei 25°C, 5,35 Epoxidäquivalente/kg) zutropfen, wobei die Zugabe so erfolgt, dass 120°C nicht überschritten werden. Anschliessend setzt man 200 g eines Phenol-Novolaks (OH-Äquivalentgewicht = 105; 3,6 phenolische OH-Gruppen pro Mol) zu und hält die Temperatur während ca. 60 Minuten bei 110-120°C. Das resultierende Produkt hat eine Viskosität von 1900 mPa.s bei 25°C; Val OH:Val N = 1:1; Festkörpergehalt = 55 Gew.% (Härter Nr. 2).

Beispiel 3:

In einem Sulfierkolben der in Beispiel 1 beschriebenen Art werden 100 g Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan] und 70 g Benzylalkohol vorgelegt. Das Gemisch wird unter Stickstoff gerührt und auf 110-120°C aufgeheizt, wobei sich das Bisphenol A klar löst. Man setzt nun 60 g Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol-tris-2-äthylhexoat zu und hält die Temperatur von ca. 110°C während 30 Minuten. Der erhaltene Härter (Härter Nr. 3) hat eine Viskosität von 7200 mPa.s bei 25°C; Festkörpergehalt = 69 Gew.%.

Beispiele 4-36:

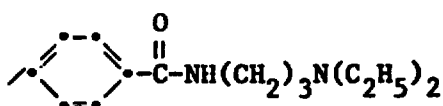
Analog den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Verfahren werden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Salze (Härter) hergestellt. Von den genannten Beispielen abweichende Reaktionsbedingungen sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

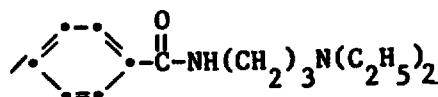
Beispiel (Härter) Nr.	Salz aus (g)	Verdünnungs- mittel (g)	Val OH: Val N	Viskosität bei 25° C (mPa.s)	Festkörper- gehalt (Gew.%)
4	Bisphenol A/Dimethylaminomethyl- phenol (228/151)	Benzylalkohol (120)	2:1	12000	76
5	Bisphenol A/Dimethylaminomethyl- phenol (228/302)	Benzylalkohol (100)	1:1	4700	84
6	Bisphenol A/Benzyl dimethylamin (228/135)	Benzylalkohol (67)	2:1	13000	84
7	Bisphenol A/Benzyl dimethylamin (228/270)	Benzylalkohol (22)	1:1	1200	96
8	Resorcin/Dimethylaminomethyl- phenol (110/151)	Benzylalkohol (100)	2:1	5300	72
9	Resorcin/Dimethylaminomethyl- phenol (110/302)	Benzylalkohol (60)	1:1	4100	85
10	Resorcin/Benzyl dimethylamin (110/135)	Benzylalkohol (55)	2:1	1400	82
11	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol (330/265)	Cyclohexanol (595)	2:1	8300	50
	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol (330/265)	Cyclohexanon (595)	2:1	680	50
13	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol (330/265)	Furfurylalkohol (595)	2:1	1300	50
14	Resorcin/2-n-Propylimidazol (110/110)	Benzylalkohol (70)	1:1	550	75
15	Resorcin/2-n-Propylimidazol (220/110)	Benzylalkohol (110)	2:1	1400	75
16	Resorcin/N,N-Diäthylamino- propylamin (110/130)	Benzylalkohol (80)	1:1	2900	75
17	Resorcin/N,N-Dimethylamino- propylamin (220/98)	Benzylalkohol (166)	2:1	9100	66
18	Bisphenol A/N,N-Diäthylamino- propylamin (228/130)	Benzylalkohol (212)	1:1	1000	63
19	Bisphenol A/N,N-Diäthylamino- propylamin (456/130)	Benzylalkohol (384)	2:1	2600	60
20	Bisphenol A/N,N-Dimethylamino- propylamin (228/98)	Benzylalkohol (214)	1:1	800	60
21	Bisphenol A/2-n-Propylimidazol (228/110)	Benzylalkohol (222)	1:1	360	60
22	Novolak 1)/2-n-Propylimidazol (200/110)	Benzylalkohol (200)	1:1	1000	61
23	Novolak 1)/2-n-Propylimidazol (400/110)	Benzylalkohol (330)	2:1	2400	61
24	Novolak 1)/2-n-Propylimidazol (200/220)	Benzylalkohol (180)	1:2	1000	70
25	Novolak 1)/Imidazol (400/68)	Benzylalkohol (302)	2:1	3100	61
26	Novolak 1)/2-n-Propylimidazol/ Imidazol (400/110/68), Imid- azol mit 60 g des Bisphenol-A- Diglycidyläthers gemäss Bei- spiel 2 vorreagiert	Benzylalkohol (412)	1:1	2500	61
27	Resorcin/Imidazol (110/68), Imidazol vorreagiert mit 60 g des Bisphenol-A-Diglycidyl- äthers gemäss Beispiel 2	Benzylalkohol (238)	1:1	260	50
28	Resorcin	Benzylalkohol (146)	1:1	3200	70

12

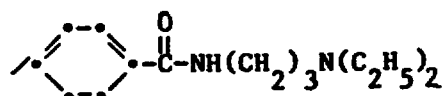
18



29 (110/234) Resorcin Benzylalkohol (196) 2:1 14500 70



30 (220/234) Resorcin Benzylalkohol (252) 1:2 530 70



31	(110/468) Resorcin/2-n-Propylimidazol	-	2:1	82000	100
32	3-(2,4,6-Pentadecatrienyl)phenol [Phenol CNSL ²⁾]/Tris(dimethylaminomethyl)phenol (670/265)	-	2:3	1200	100
33	do. (1005/265)	-	3:3	1000	100
34	4-n-Nonylphenol/Tris(dimethylaminomethyl)phenol (666/265)	-	3:3	14700	100
35	Phenol CNSL/2-n-Propylimidazol (335/110)	-	1:2	200	100
36	4-n-Nonylphenol/2-n-Propylimidazol (444/110)	-	2:2	1400	100

1) Phenol-Novolak mit einem OH-Äquivalentgewicht von 105; 3,6 phenolische OH-Gruppen pro Mol.
2) aus cashew nuts extrahiertes Phenol

2:1-Salze aus Resorcin und 2-n-Propylimidazol können wie folgt hergestellt werden:

a) ohne Zusatz von Verdünnungsmittel (Härter Nr. 31)

In einem 1,5 Liter Sulfierkolben, der mit Kühler, Rührwerk, Thermometer und Pulvertrichter ausgerüstet ist, werden 330 g (3 Mol) 2-n-Propylimidazol vorgelegt. Das Produkt wird unter N₂-Atmosphäre gerührt und mittels eines heizbaren Ölbad auf ca. 100°C erwärmt. Anschliessend setzt man 660 g (6 Mol) Resorcin zu. Es erfolgt eine deutliche exotherme Reaktion. Man hält das Produkt nach dem Abklingen der Exothermie noch ca. 1 Stunde bei 120°C. Anschliessend wird abgekühlt. Das erhaltene Salz ist eine dunkelbraune klare hochviskose Flüssigkeit mit einem Amingehalt von 3,2 Äquivalenten/kg; Viskosität nach Höppler bei 25°C = 82000 mPa s; Dichte bei 25°C = 1,193 g/cm³; Brechungsindex bei 25°C = 1,572.

b) unter Zusatz von Benzylalkohol (Härter Nr. 15)

In einem 1,5 Liter Sulfierkolben, der mit Kühler, Rührwerk, Thermometer und Tropfzylinder ausgerüstet ist, werden 440 g (4 Mol) Resorcin und 220 g Benzylalkohol vorgelegt. Unter Rühren wird die Mischung in Inertgasatmosphäre mittels eines heizbaren Ölbad auf ca. 100-120°C aufgeheizt, wobei sich das Resorcin vollständig löst. Man setzt nun 220 g (2 Mol) 2-n-Propylimidazol zu, wobei eine deutliche exotherme Reaktion erfolgt. Die Zugabe des 2-n-Propylimidazols wird so geregelt, dass die Temperatur 130°C nicht überschreitet. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Produkt noch ca. 1 Stunde bei 130°C gehalten. Anschliessend wird abgekühlt. Man erhält eine klare braune Lösung des 2:1-Resorcin/2-n-Propylimidazol-Salzes mit einem Amingehalt von 2,4 Äquivalenten/kg; Viskosität bei 25°C = 1400 mPa s; Dichte bei 25°C = 1,149 g/cm³; Brechungsindex bei 25°C = 1,5620.

Beispiele 37-45

Nach dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren werden die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Härter hergestellt. Von dem Beispiel 3 abweichende Reaktionsbedingungen sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel (Härter) Nr.	Härter aus (g)	Verdünnungs- mittel (g)	Viskosität 25° C (mPa.s)	Festkörper- gehalt (Gew.%)
37	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol-2-äthylhexoat (50/100)	Benzylalkohol (50)	5800	75
38	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol-2-äthylhexoat (50/100)	Benzylalkohol (100)	620	60
39	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol-2-äthylhexoat (100/60)	Benzylalkohol (90)	1200	64
40	Resorcin/Tris(dimethylamino- methyl)phenol-2-äthylhexoat (100/80)	Benzylalkohol (70)	4700	72
41	Bisphenol A/Tris(dimethyl- aminomethyl)phenol-tris-2- äthylhexoat (100/60)	Benzylalkohol (90)	2400	64
42	Bisphenol A/Tris(dimethyl- aminomethyl)phenol-tris-2- äthylhexoat (150/80)	Benzylalkohol (120)	3600	66
43	Bisphenol A/Tris(dimethyl- aminomethyl)phenol-tris-2- äthylhexoat (50/60)	Benzylalkohol (40)	5600	73
44	Bisphenol A/Tris(dimethyl- aminomethyl)phenol-tris-2- äthylhexoat (150/60)	Benzylalkohol (100)	5500	67
	Bisphenol A/Tris(dimethyl- aminomethyl)phenol-tris-2- äthylhexoat (100/60)	Benzylalkohol (50)	35000	76

B. Anwendungsbeispiele

Beispiele 46-89:

Harz und Härter werden in den in Tabelle 3 angegebenen Mengen von Hand in einem Becherglas vermischt. Dann wird die Viskosität der frisch hergestellten Mischungen ermittelt. Als Harz werden in sämtlichen Beispielen je 100 g eines Gemisches aus 73 Gew.% eines Bisphenol A-Diglycidyläthers (Viskosität bei 25° C 10000-12000 mPa.s, 5,25-5,4 Epoxidäquivalente/kg) und 27 Gew.% o-Kresylglycidyläther (Reaktivverdünner) verwendet.

Je vier Lagen eines 3 mm dicken Filzes (Polyester-Nadelfilz, 15 x 20 cm) werden getrennt mit dem Harz/Härter-Gemisch imprägniert. Dann werden die vier Lagen des imprägnierten Filzes in einer Formpresse zu Prüfkörpern von 12 mm Dicke verpresst. Die Formpresse wird anschliessend in ein kaltes Wasser enthaltendes Becken gestellt, das von einem zweiten, mit einem Ölbad gefüllten Becken umgeben ist. Das Ölbad wird auf 70° C aufgeheizt, wodurch das Wasser im inneren Becken auf 60° C erhitzt wird. Das Wasserbad wird 5 Stunden auf 60° C gehalten. Dann schaltet man die Ölbadheizung ab und lässt über Nacht abkühlen. Am nächsten Morgen nimmt man die Pressform aus dem Wasser und entnimmt dieser die Prüfkörper. An den Prüfkörpern

werden die folgenden Eigenschaften bestimmt:

- Zugfestigkeit (max) gemäss ISO 3268 (International Standards Organisation) in N/mm²,
- Biegezugfestigkeit (max) gemäss ASTM D 790 in N/mm²
- E-Modul gemäss ISO 3268 in N/mm².

Es wird ferner die Lagerfähigkeit der imprägnierten Filze (3 mm dick) bei 20°C geprüft, und zwar anhand der zunehmenden Steifigkeit des Filzes, d.h. bis dieser von Hand nicht mehr knetbar ist.

Die oben beschriebene Versuchsanordnung entspricht in sehr guter Annäherung den in der Praxis bei der Innenauskleidung von Rohren nach dem Insituform-Verfahren vorliegenden Verhältnissen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Harzmischung aus 100 g Harz/ x g Härter Nr.	Viskosität d. Harz/Härtemischung 25°C/mPa.s	Lagerfähigkeit 20°C/ (Tage)	Zugfestigkeit nach ISO 3268 N/mm ²	Biegezugfestigkeit nach ASTM D 790 N/mm ²	E-Modul nach ISO 3268 N/mm ²
46	10 g Härter Nr. 1	700	6	39	63	3530
47	15 g Härter Nr. 2	600	5	37	62	3500
48	23 g Härter Nr. 3	670	8	38	66	3100
49	10 g Härter Nr. 4	620	6	43	66	3600
50	10 g Härter Nr. 5	670	3	49	68	3900
51	10 g Härter Nr. 6	650	2	40	59	3400
52	10 g Härter Nr. 8	550	6	43	67	3800
53	10 g Härter Nr. 9	540	3	44	67	3700
54	10 g Härter Nr. 10	610	1	46	61	3700
55	12 g Härter Nr. 11	600	6	41	71	3400
56	12 g Härter Nr. 12	600	7	40	73	3400
57	12 g Härter Nr. 13	550	5	38	61	3600
58	10 g Härter Nr. 14	560	4	41	65	3500
59	10 g Härter Nr. 15	560	6	38	54	3200
60	7 g Härter Nr. 16	500	5	44	72	3500
61	10 g Härter Nr. 17	700	6	49	72	3800
62	10 g Härter Nr. 18	460	4	40	62	3300
63	20 g Härter Nr. 19	500	5	41	73	3400
64	12 g Härter Nr. 21	620	3	37	61	3300
65	15 g Härter Nr. 21	430	4	42	63	3600
66	10 g Härter Nr. 22	550	5	39	63	3500
67	10 g Härter Nr. 23	640	4	39	71	3500
68	10 g Härter Nr. 24	540	4	37	62	3500
69	15 g Härter Nr. 25	670	5	38	63	3600
70	15 g Härter Nr. 26	610	4	39	62	3700
71	12 g Härter Nr. 27	470	5	32	50	3600
72	20 g Härter Nr. 37	600	7	38	66	3380
73	25 g Härter Nr. 38	450	7	37	63	2850
74	25 g Härter Nr. 39	550	13	37	65	3100
75	25 g Härter Nr. 40	700	8	37	66	3330
76	25 g Härter Nr. 41	550	-1)	39	68	3000
77	35 g Härter Nr. 42	570	-1)	34	63	2650
78	15 g Härter Nr. 43	600	8	37	65	3240
79	31 g Härter Nr. 44	650	-1)	35	67	2900
80	21 g Härter Nr. 45	710	8	35	65	3000
81	20 g Härter Nr. 28	600	3	35	51	3600
82	20 g Härter Nr. 29	800	5	38	58	3350
83	20 g Härter Nr. 30	400	2	32	50	2800
84	7,5 g Härter Nr. 31	1000	6	41	58	3500

1) nicht bestimmt.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Harzmischung aus 100 g Harz/ x g Härter Nr.	Viskosität d. Harz/Härtermischung 25°C/mPa.s	Lagerfähigkeit 20°C/ (Tage)	Zugfestigkeit nach ISO 3268 N/mm ²	Biegefestigkeit nach ASTM D 790 N/mm ²	E-Modul nach ISO 3268 N/mm ²
85	12 g Härter Nr. 32	600	3	29	53	2900
86	10 Härter Nr. 33	600	6	31	47	2700
87	10 g Härter Nr. 34	600	2	35	54	3300
88	20 Härter Nr. 35	400	3	34	63	2800
89	10 g Härter Nr. 36	600	5	30	56	3250

Beispiele 90-100:

Nach dem in den Beispielen 46-89 beschriebenen Verfahren werden weitere Harz/Härtermischungen geprüft. Es werden die folgenden Harze verwendet:

Harz I:

Gemisch aus 70 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 30 Gew.% Bisphenol-F-Diglycidyläther mit 5,7 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz II:

Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz III:

Gemisch aus 50 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 50 Gew.% destilliertem Bisphenol-F-Diglycidyläther mit 6,1 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz IV:

Gemisch aus 94 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 6 Gew.% o-Kresylglycidyläther.

Harz V:

Bisphenol-F-Diglycidyläther mit 5,7 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz VI:

destillierter Bisphenol-F-Diglycidyläther mit 6,1 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz VII:

Gemisch aus 90 Gew.% Harz 1 und 10 Gew.% eines Gemisches aus n-Dodecyl- und n-Tetradecylglycidyläther mit 3,4 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz VIII:

Gemisch aus 90 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 10 Gew.% eines Gemisches aus n-Dodecyl- und n-Tetradecylglycidyläther mit 3,4 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz IX:

- 10 Gemisch aus 78 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 22 Gew.% Neopentylglykoldiglycidyläther mit 7,2 Epoxidäquivalenten/kg.
Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	Harzmischung aus 100 g Harz/ x g Härter Nr.	Viskosität d. Harz/Härtermischung 25° C/mPa.s	Lagerfähigkeit 20° C/ (Tage)	Zugfestigkeit nach ISO 3268 N/mm ²	Biegefestigkeit nach ASTM D 790 N/mm ²	E-Modul nach ISO 3268 N/mm ²
90	100 g Harz I/10 g Härter Nr. 15	6500	3	46	82	3500
91	100 g Harz II/10 g Härter Nr. 15	6800	3	45	64	3700
92	100 g Harz III/10 g Härter Nr. 15	3300	3	38	61	3500
93	100 g Harz IV/10 g Härter Nr. 15	4000	3	38	67	3750
94	100 g Harz V/10 g Härter Nr. 15	4300	3	45	72	3500
95	100 g Harz VI/10 g Härter Nr. 15	1500	5	37	58	3400
96	100 g Harz VII/10 g Härter Nr. 15	1600	5	40	60	3000
97	100 g Harz I/10 g Härter Nr. 14	6000	1	50	66	3770
98	100 g Harz IV/10 g Härter Nr. 14	4600	1	44	69	3700
99	100 g Harz VIII/10 g Härter Nr. 14	2300	2	44	70	3500
100	100 g Harz IX/10 g Härter Nr. 14	1100	2	45	76	3500

Patentansprüche

- Verfahren zum Innenauskleiden von Rohren oder Rohrteilstücken nach dem Insituform-Verfahren, indem man ein schlauchförmiges flexibles Laminat aus einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen Membran und einer faserförmigen Schicht, die mit einem noch nicht ausgehärteten Bindemittel imprägniert ist, mittels Flüssigkeitsdruck mit der das Bindemittel aufweisenden Seite so gegen die Rohinnenoberfläche presst, dass das Laminat die Gestalt der Rohinnenoberfläche annimmt und das Bindemittel in diesem Zustand unter Ausbildung einer festhaftenden Innenauskleidung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Laminat verwendet, das mit einem Bindemittel imprägniert ist, welches
 - als Härter ein Salz aus einem oder mehreren (Poly)Aminen mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom und einem oder mehreren aromatischen Polyolen oder einem oder mehreren aliphatisch substituierten Phenolen, wobei der aliphatische Rest mindestens 9 C-Atome aufweist,
 - ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin in dem Härter (a) ein Amin der Formeln I bis VII

Harz VIII:

Gemisch aus 90 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 10 Gew.% eines Gemisches aus n-Dodecyl- und n-Tetradecylglycidyläther mit 3,4 Epoxidäquivalenten/kg.

Harz IX:

Gemisch aus 78 Gew.% Bisphenol-A-Diglycidyläther mit 5,25-5,4 Epoxidäquivalenten/kg und 22 Gew.% Neopentylglykoldiglycidyläther mit 7,2 Epoxidäquivalenten/kg.
Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	Harzmischung aus 100 g Harz/ x g Härter Nr.	Viskosität d. Harz/Härtermischung 25°C/mPa.s	Lagerfähigkeit 20°C/ (Tage)	Zugfestigkeit nach ISO 3268 N/mm ²	Biegefestigkeit nach ASTM D 790 N/mm ²	E-Modul nach ISO 3268 N/mm ²
90	100 g Harz I/10 g Härter Nr. 15	6500	3	46	82	3500
91	100 g Harz II/10 g Härter Nr. 15	6800	3	45	64	3700
92	100 g Harz III/10 g Härter Nr. 15	3300	3	38	61	3500
93	100 g Harz IV/10 g Härter Nr. 15	4000	3	38	67	3750
94	100 g Harz V/10 g Härter Nr. 15	4300	3	45	72	3500
95	100 g Harz VI/10 g Härter Nr. 15	1500	5	37	58	3400
96	100 g Harz VII/10 g Härter Nr. 15	1600	5	40	60	3000
97	100 g Harz I/10 g Härter Nr. 14	6000	1	50	66	3770
98	100 g Harz IV/10 g Härter Nr. 14	4600	1	44	69	3700
99	100 g Harz VIII/10 g Härter Nr. 14	2300	2	44	70	3500
100	100 g Harz IX/10 g Härter Nr. 14	1100	2	45	76	3500

Patentansprüche

1. Verfahren zum Innenauskleiden von Rohren oder Rohrteilstücken nach dem Insituform-Verfahren, indem man ein schlauchförmiges flexibles Laminat aus einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen Membran und einer faserförmigen Schicht, die mit einem noch nicht ausgehärteten Bindemittel imprägniert ist, mittels Flüssigkeitsdruck mit der das Bindemittel aufweisenden Seite so gegen die Rohrrinnenoberfläche presst, dass das Laminat die Gestalt der Rohrrinnenoberfläche annimmt und das Bindemittel in diesem Zustand unter Ausbildung einer festhaftenden Innenauskleidung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Laminat verwendet, das mit einem Bindemittel imprägniert ist, welches

(a) als Härter ein Salz aus einem oder mehreren (Poly)Aminen mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom und einem oder mehreren aromatischen Polyolen oder einem oder mehreren aliphatisch substituierten Phenolen, wobei der aliphatische Rest mindestens 9 C-Atome aufweist,

(b) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin in dem Härter (a) ein Amin der Formeln I bis VII



q die Zahl 1 oder 2 und x eine Zahl von 1-3 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Amin ein Addukt eines Imidazols der Formel VII, worin R_{12} Wasserstoff bedeutet und R_{13} und R_{14} die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, mit einem Diglycidyläther eines aromatischen Polyols, besonders einem Diglycidyläther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan [Bisphenol A], 2,2-Bis(4-hydroxy-cyclohexyl)propan [hydriertes Bisphenol A] oder Bis(4-hydroxyphenyl)methan [Bisphenol F] ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Amin N,N-Dimethyl-N'-(3-amino-propyl)-1,3-diaminopropan, N,N-Dimethyl-N'-(2-cyanoäthyl)-1,3-diamino-propan oder N,N-Diäthyl-N'-(benzoyl)-1,3-diaminopropan oder ein Gemisch davon oder eine Verbindung der Formel I, II, VI oder VII ist, wobei R_1 und R_2 Äthyl oder Methyl, R_3 unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Benzyl, m die Zahl 2 oder 3, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl, q die Zahl 1, R_{10} und R_{11} je Äthyl oder je Methyl, R_{12} und R_{14} Wasserstoff und R_{13} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl darstellen und x die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

5. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Amin ein Addukt aus Imidazol und einem Diglycidyläther von Bisphenol F, hydriertem Bisphenol A oder Bisphenol A ist.

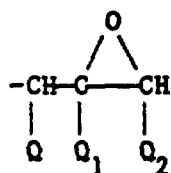
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Polyol in der Härter-Komponente (a) Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol F, Bisphenol A, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)propan, 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)äthan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon oder ein Novolak aus Formaldehyd oder Acetaldehyd und Phenol, Chlorphenol oder einem Alkylphenol mit bis zu 9 C-Atomen im Alkyl ist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, worin das Polyol in der Härter-Komponente (a) ein Phenol-Novolak, Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Härter-Komponente (a) ein Salz aus Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A und Tris(dimethylaminomethyl)phenol, Dimethylaminomethylphenol, 2-n-Propylimidazol, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diäthylaminopropylamin oder N,N-Diäthyl-N'-(benzoyl)-1,3-diaminopropan oder ein Salz aus Resorcin, Bisphenol F oder Bisphenol A und einem Addukt aus Imidazol und einem Diglycidyläther von Bisphenol A oder Bisphenol F ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Härter-Komponente (a) Salze verwendet, worin auf ein Stickstoffäquivalent 1 bis 2 OH-Äquivalente kommen.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) Epoxidharze mit durchschnittlich mehr als einer an ein Heteroatom gebundenen Gruppe der Formel VIII



(VIII)

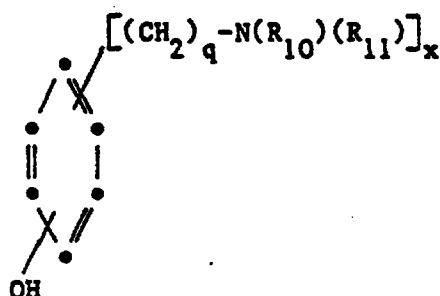
verwendet, worin Q und Q_2 je ein Wasserstoffatom und Q_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten oder Q und Q_2 zusammen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und Q_1 ein Wasserstoffatom bedeuten.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan [Tetrabrom-Bisphenol A], Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan oder 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Polyglycidyläther von Novolaken oder tetraglycidyliertes 4,4'-Diaminodiphenylmethan verwendet.

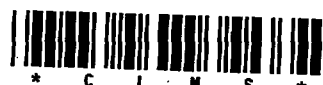
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther von Bisphenol A, Tetrabrom-Bisphenol A oder Bisphenol F, tetraglycidyliertes 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Polyglycidyläther von Phenol-Formaldehyd- oder Kresol-Formaldehyd-Novolaken oder Gemische davon verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man reaktive Verdünner für die Komponente (b) als weiteren Zusatz (c) verwendet.

14. Abgeändertes Verfahren nach Anspruch 1, worin man als Härter (a) Gemische aus aromatischen Diolen und Salzen aus Verbindungen der Formel VI



(VI),



worin q die Zahl 1 oder 2, x eine Zahl von 1-3 und R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl darstellen, und gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin man ein Gemisch aus Bisphenol A oder Bisphenol F und Dimethylaminomethylphenol-2-äthyl-hexoat oder -oleat oder Tris(dimethylaminomethyl)phenol-tris-2-äthylhexoat verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Härterkomponente (a) in einer solchen Menge einsetzt, dass auf ein Epoxidäquivalent der Komponente (b) 0,02 bis 0,30, besonders 0,04 bis 0,20, Stickstoffäquivalente kommen.

17. Verfahren nach Anspruch 1 oder 14, worin die Viskosität des Bindemittels bei 25°C 6000 mPa.s, besonders 3000 mPa.s, nicht übersteigt.

18. Salze aus Resorcin oder Bisphenol A und Dimethylaminomethylphenol, Tris(dimethylaminomethyl)phenol oder 2-n-Propylimidazol, Salze aus einem Phenol-Novolak und Imidazol, 2-n-Propylimidazol oder einem Addukt aus Imidazol und einem Bisphenol-A-Diglycidyläther sowie Salze aus Resorcin oder Bisphenol A und einem Addukt aus Imidazol und einem Bisphenol-A-Diglycidyläther.

Claims

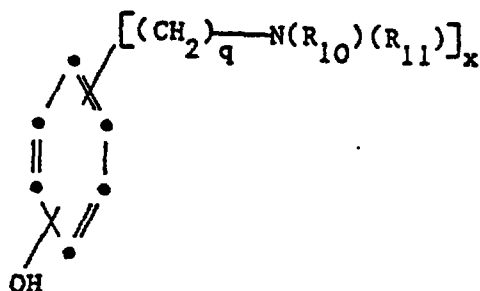
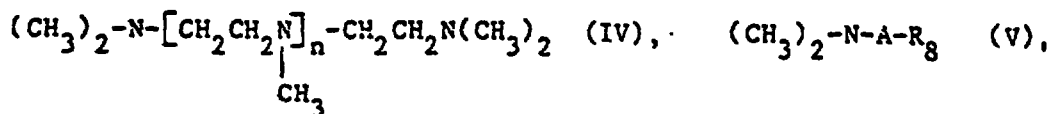
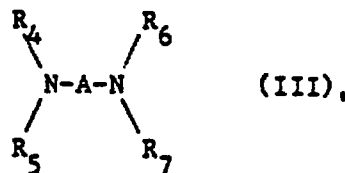
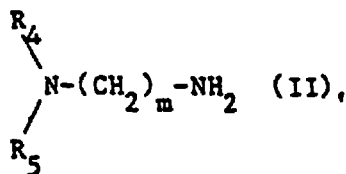
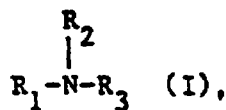
1. A process for lining the inner surfaces of pipes or pipe sections using the Insituform method by pressing a tubular flexible laminate made up of an essentially liquid-impermeable membrane and a fibrous layer which has been impregnated with a binder which is not as yet fully cured with the face with the binder against the inner surface of the pipe by means of liquid pressure in such a way that the laminate takes on the shape of the inner surface of the pipe and the binder becomes fully cured in this state, forming a firmly adhering internal lining, which comprises using a laminate which has been impregnated with a binder which contains

(a) a curing agent which is a salt of one or more (poly)amines having at least one tertiary nitrogen atom and one or more aromatic polyols or one or more aliphatically substituted phenols, the aliphatic radical having at least 9 carbon atoms, and

(b) a liquid epoxy resin or a liquid mixture of epoxy resins and can, if desired, also contain

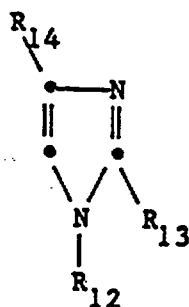
(c) further additives.

2. A process according to Claim 1, wherein the amine in curing agent (a) is an amine of formulae I to VII



(VI) or





(VII)

in which m is 2-6, n is zero, 1 or 2,

R₁ is C₁₋₁₂-alkyl, hydroxyalkyl having 1-4 carbon atoms or alkoxyalkyl having a total of 2-6 carbon atoms, R₂ and R₃, independently of the other, are each the same as R₁ or are each unsubstituted or substituted phenyl, benzyl, phenylethyl, cyclopentyl or cyclohexyl,

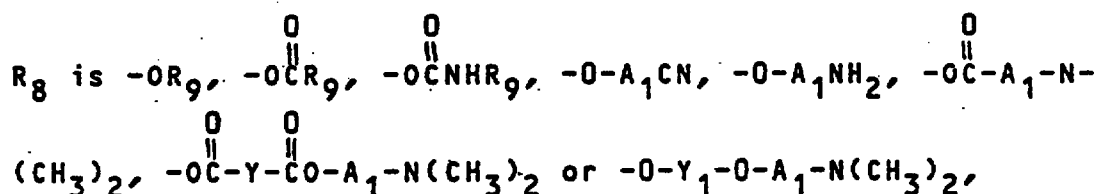
R₄ is C₁₋₄-alkyl,

R₅ is C₁₋₄-alkyl, cyclopentyl or cyclohexyl,

R₆ is C₁₋₁₂-alkyl, phenyl, benzyl, phenylethyl, benzoyl, cyclopentyl, cyclohexyl, -A₁CN or -A₁CH₂NH₂,

R₇ is hydrogen or -A₁CH₂NH₂ or

R₆ and R₇ together are -(CH₂)_p- with p = 4 or 5, -(CH₂)₂O(CH₂)₂- or -(CH₂)₂NH(CH₂)₂-.



R₉ is C₁₋₁₂-alkyl, phenyl, benzyl, cyclopentyl or cyclohexyl,

R₁₀ and R₁₁, independently of the other, are each C₁₋₄-alkyl,

R₁₂ is hydrogen, C₁₋₄-alkyl, phenyl or benzyl and

R₁₃ and R₁₄, independently of the other, are each hydrogen, a halogen atom, C₁₋₄-alkyl, phenyl, cyclohexyl or benzyl, A and A₁, independently of the other, are each ethylene or 1,2- or 1,3-propylene,

Y is a direct bond, -C_rH_{2r}- with r = 2-10, phenylene, toluylene or cyclohexylene,

Y₁ is -C_rH_{2r}- with r = 2-10, phenylene, toluylene or cyclohexylene,

q is 1 or 2 and x is 1-3.

3. A process according to Claim 2, wherein the amine is an adduct of an imidazole of the formula VII in which R₁₂ is hydrogen and R₁₂ and R₁₄ are as defined in Claim 2 with a diglycidyl ether of an aromatic polyol, in particular a diglycidyl ether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane [bisphenol A], 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane [hydrogenated bisphenol A] or bis(4-hydroxyphenyl)methane [bisphenol F].

4. A process according to Claim 2, wherein the amine is N,N-dimethyl-N'-(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropane, N,N-di-methyl-N'-(2-cyanoethyl)-1,3-diaminopropane or N,N-diethyl-N'-(benzoyl)-1,3-diaminopropane or a mixture thereof or a compound of the formula I, II, VI or VII where R₁ and R₂ are each ethyl or methyl, R₃ is unsubstituted phenyl or unsubstituted benzyl, m is 2 or 3, R₄ and R₅, independently of the other, are each methyl or ethyl, q is 1, R₁₀ and R₁₁ are both ethyl or are both methyl, R₁₂ and R₁₄ are each hydrogen, R₁₃ is hydrogen or C₁₋₄-alkyl and x is as defined in Claim 2.

5. A process according to Claim 2, wherein the amine is an adduct of imidazole and a diglycidyl ether of bisphenol F, hydrogenated bisphenol A or bisphenol A.

6. A process according to Claim 1, wherein the polyol in curing agent component (a) is resorcinol, hydroquinone, bisphenol F, bisphenol A, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)-propane, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 4,4'-dihydroxybiphenyl, bis(4-hydroxyphenyl) sulfone or a novolac of formaldehyde or acetaldehyde and phenol, chlorophenol or alkylphenol having up to 9 carbon atoms in the alkyl.

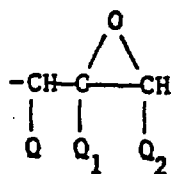
7. A process according to Claims 1-5, wherein the polyol in curing agent component (a) is a phenol novolac, resorcinol, bisphenol F or bisphenol A.

8. A process according to Claim 1, wherein curing agent component (a) is a salt of resorcinol, bisphenol F or bisphenol A and tris(dimethylaminomethyl)phenol, dimethylaminomethylphenol, 2-n-propylimidazole, N,N-dimethylaminopropylamine, N,N-diethylaminopropylamine or N,N-diethyl-N'-(benzoyl)-1,3-diaminopropane or a salt of resorcinol, bisphenol F or bisphenol A and an adduct of imidazole and a diglycidyl ether of bisphenol A or bisphenol F.

9. A process according to Claim 1, wherein curing agent component (a) is a salt in which there are 1 to 2 OH equivalents per nitrogen equivalent.



10. A process according to Claim 1, wherein component (b) is an epoxy resin having on average more than one group which is bonded to a hetero atom and has the formula VIII



(VIII)

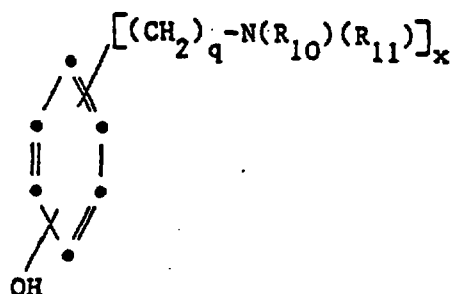
in which Q and Q₂ are both hydrogen atoms and Q₁ is a hydrogen atom or a methyl group or Q and Q₂ together are -CH₂CH₂- or -CH₂CH₂CH₂- and Q₁ is a hydrogen atom.

11. A process according to Claim 1, wherein component (b) is a (so-called) advanced or non-advanced diglycidyl ether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane [tetrabromobisphenol A], bis(4-hydroxyphenyl)methane, bis(4-hydroxycyclohexyl)methane or 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, a polyglycidyl ether of a novolac or tetraglycidylated 4,4'-diaminodiphenylmethane.

12. A process according to Claim 1, wherein component (b) is a (so-called) advanced or non-advanced diglycidyl ether of bisphenol A, tetrabromobisphenol A or bisphenol F, tetraglycidylated 4,4'-diaminodiphenylmethane, a polyglycidyl ether of a phenol-formaldehyde or cresol-formaldehyde novolac or a mixture thereof.

13. A process according to Claim 1, wherein the further additive (c) is a reactive diluent for component (b).

14. A modified process according to Claim 1, wherein curing agent (a) is a mixture of aromatic diols and salts of compounds of the formula VI



(VI)

in which q is 1 or 2, x is 1-3, and R₁₀ and R₁₁, independently of the other, are each C₁₋₄-alkyl, with unsaturated or saturated, straight-chain or branched aliphatic monocarboxylic acids.

15. A process according to Claim 14, wherein a mixture of bisphenol A or bisphenol F and dimethylaminomethylphenol 2-ethylhexoate or oleate or tris(dimethylaminomethyl)phenol tris-2-ethylhexoate is used.

16. A process according to Claim 1 or 14, wherein curing agent component (a) is used in such an amount that there is 0.02 to 0.30, in particular 0.04 to 0.20, nitrogen equivalent per epoxy equivalent of component (b).

17. A process according to Claim 1 or 14, wherein the viscosity of the binder at 25°C does not exceed 6,000 mPa.s, in particular 3,000 mPa.s.

18. Salts of resorcinol or bisphenol A and dimethylaminomethylphenol, tris(dimethylaminomethyl)phenol or 2-n-propylimidazole, salts of a phenol novolac and imidazole, 2-n-propylimidazole or an adduct of imidazole and a bisphenol A diglycidyl ether and salts of resorcinol or bisphenol A and an adduct of imidazole and a bisphenol A diglycidyl ether.

Revendications

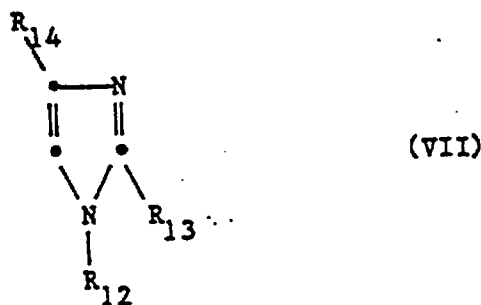
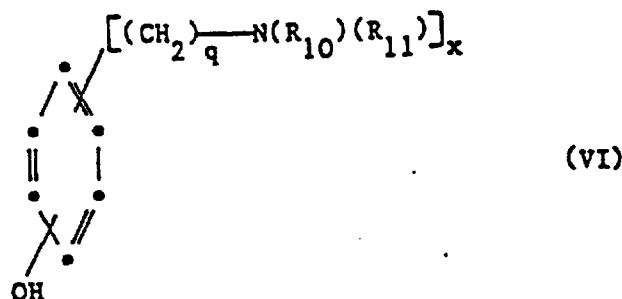
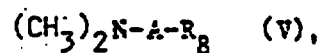
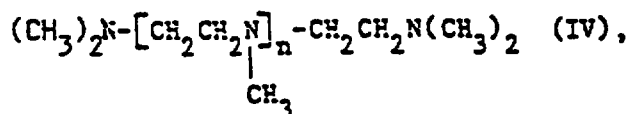
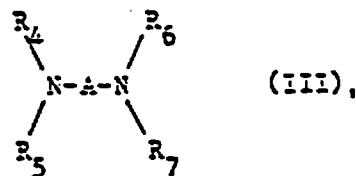
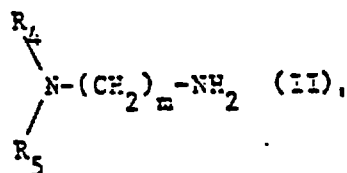
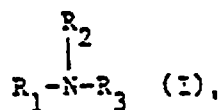
1. Procédé pour revêtir intérieurement des tubes ou des parties de tubes par la méthode "Insituform", selon lequel un stratifié souple en forme de tuyau, constitué d'une membrane pratiquement imperméable aux liquides et d'une couche fibreuse imprégnée d'un liant non encore durci, est appliqué, au moyen d'un liquide sous pression, par son côté portant le liant, contre la surface intérieure du tube de telle façon que le stratifié prenne la forme de la surface intérieure du tube, et le liant est durci dans cet état en donnant un revêtement intérieur adhérent, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on utilise un stratifié imprégné d'un liant qui contient:

(a) comme durcisseur un sel dérivant d'une ou plusieurs (poly)amines renfermant au moins un atome d'azote tertiaire et d'un ou plusieurs polyols aromatiques ou d'un ou plusieurs phénols porteurs d'un radical



aliphatique, ce radical aliphatique contenant au moins 9 atomes de carbone, et
(b) une résine époxydique liquide ou un mélange liquide de résines époxydiques.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'amine, dans le durcisseur (a), est une amine répondant à l'une des formules I à VII:



dans lesquelles:

m représente un nombre de 2 à 6,

n représente un nombre égal à 0, à 1 ou à 2,

R₁ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un alcoxyalkyle contenant au total de 2 à 6 atomes de carbone,

R₂ et R₃, indépendamment l'un de l'autre, ont chacun la signification qui a été donnée pour R₁ ou représentent chacun un radical phényle, benzyle, phényléthyle, cyclopentyle ou cyclohexyle substitué ou non,

R₄ représente un alkyle en C₁-C₄,

R₅ représente un alkyle en C₁-C₄, un cyclopentyle ou un cyclohexyle,

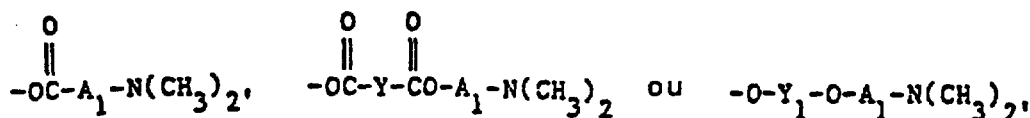
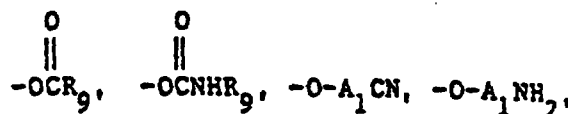
R₆ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un phényle, un benzyle, un phényléthyle, un benzoyle un cyclopentyle, un cyclohexyle, un radical -A₁CN ou un radical -A₁CH₂NH₂,

R₇ représente l'hydrogène ou un radical -A₁CH₂NH₂, ou encore

R₆ et R₇ forment ensemble un radical -(CH₂)_p- dont l'indice p est égal à 4 ou à 5, un radical -(CH₂)₂O(CH₂)₂- ou un radical -(CH₂)₂NH(CH₂)₂-.



R_8 représente un radical $-OR_9$.



(29)

R_9 représente un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, un phényle, un benzyle, un cyclopentyle ou un cyclohexyle,
 R_{10} et R_{11} représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 R_{12} représente l'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un phényle ou un benzyle,
 R_{13} et R_{14} représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un phényle, un cyclohexyle ou un benzyle,
 A et A_1 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical éthylène, propylène-1,2 ou propylène-1,3.

Y représente la liaison directe, un radical $-\text{C}_r\text{H}_{2r}-$ dont l'indice r est un nombre de 2 à 10, un phénylène, un toluylène ou un cyclohexylène,

Y_1 représente un radical $-\text{C}_r\text{H}_{2r}-$ dont l'indice r est un nombre de 2 à 10, un phénylène, un toluylène ou un cyclohexylène,

q représente le nombre 1 ou le nombre 2 et

x représente un nombre de 1 à 3.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'amine est un produit d'addition d'un imidazole de formule VII dans lequel R_{12} représente l'hydrogène tandis que R_{13} et R_{14} ont les significations qui leur ont été données à la revendication 2, avec un éther diglycidyle d'un polyol aromatique, en particulier un éther diglycidyle du bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane [bis-phénol A], du bis-(hydroxy-4 cyclohexyl)-2,2 propane [bis-phénol A hydrogéné] ou du bis-(hydroxy-4 phényl)-méthane [bis-phénol F].

4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'amine est le N,N-diméthyl-N'-(amino-3 propyl) diamino-1,5 propane, le N,N-diméthyl-N'-(cyano-2 éthyl) diamino-1,3 propane, le N,N-diéthyl-N'-benzoyl diamino-1,3 propane ou un mélange de ces composés, ou encore un composé répondant à l'une des formules I, II, VI et VII dans lequel R_1 et R_2 représentent chacun un éthyle ou un méthyle, R_3 représente un phényle non substitué ou un benzyle non substitué, m représente le nombre 2 ou le nombre 3, R_4 et R_5 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un méthyle ou un éthyle, q est égal à 1, R_{10} et R_{11} représentent chacun un éthyle ou chacun un méthyle, R_{12} et R_{14} représentent chacun l'hydrogène, R_{13} représente l'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et x a la signification qui lui a été donnée à la revendication 2.

5. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'amine est un produit d'addition de l'imidazole et d'un éther diglycidyle du bis-phénol F, du bis-phénol A hydrogéné ou du bis-phénol A.

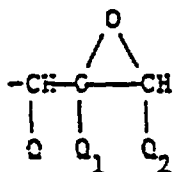
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polyol du durcisseur (a) est le résorcinol, l'hydroquinone, le bis-phénol F, le bis-phénol A, le bis-(hydroxy-4 dibromo-3,5 phényl)-2,2 propane, le tétrakis-(hydroxy-4 phényl)-1,1,2,2 éthane, le dihydroxy-4,4' biphenyle, la bis-(hydroxy-4 phényl)-sulfone ou une novolaque dérivant, d'une part, du formaldéhyde ou de l'acétaldéhyde et, d'autre part, du phénol, d'un chlorophénol ou d'un alkylphénol dont l'alkyle contient au plus 9 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le polyol du durcisseur (a) est une novolaque dérivant du phénol, le résorcinol, le bis-phénol F ou le bis-phénol A.

8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la composante durcisseur (a) est un sel du résorcinol, du bis-phénol F ou du bis-phénol A et du tris-(diméthylaminométhyl)-phénol, du diméthylaminométhyl-phénol, du n-propyl-2 imidazole, de la (N,N-diméthylamino-propyl)-amine, de la (N,N-diéthylamino-propyl)-amine ou du N,N-diéthyl-N'-benzoyl diamino-1,3 propane, ou un sel du résorcinol, du bis-phénol F ou du bis-phénol A et d'un produit d'addition de l'imidazole et d'un éther diglycidyle du bis-phénol A ou du bis-phénol F.

9. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme durcisseur (a), des sels dans lesquels il y a de 1 à 2 équivalents d'OH par équivalent d'azote.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante (b), des résines époxydiques qui contiennent en moyenne plus d'un radical répondant à la formule VIII:



(VIII)



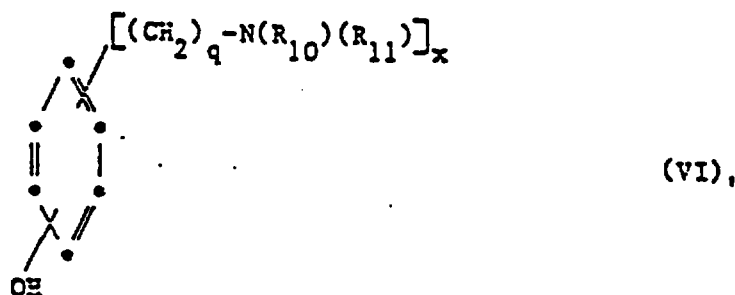
dans laquelle Q et Q₂ représentent chacun un atome d'hydrogène et Q₁ est un atome d'hydrogène ou un radical multiple, ou Q et Q₂ forment ensemble un radical -CH₂CH₂- ou -CH₂CH₂CH₂- et Q₁ représente un atome d'hydrogène, fixé à un hétéroatome.

11. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante (b), des éthers diglycidyliques, éventuellement pré-allongés, du bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane, du bis-(dibromo-3,5 hydroxy-4 phényl)-2,2 propane [tétrabromo-bis-phénol A], du bis-(hydroxy-4 phényl)-méthane, du bis-(hydroxy-4 cyclohexyl)-méthane ou du bis-(hydroxy-4 cyclohexyl)-2,2 propane, des éthers polyglycidyliques de novolaques, ou le diamino-4,4' diphenylméthane tétraglycidylé.

12. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante (b), des éthers diglycidyliques, éventuellement pré-allongés, du bis-phénol A, du tétrabromo-bis-phénol A ou du bis-phénol F, le diamino-4,4' diphénylméthane tétraglycidylé, des éthers polyglycidyliques de novolaques phénol/formaldéhyde ou crésol/formaldéhyde, ou des mélanges de ces composés.

13. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante supplémentaire (c), des diluants réactifs avec la composante (b).

14. Variante du procédé selon la revendication 1 dans laquelle on utilise, comme durcisseurs (a), des mélanges de diols aromatiques et de sels dérivant de composés répondant à la formule VI:



dans laquelle q représente le nombre 1 ou le nombre 2, x un nombre de 1 à 3 et R₁₀ et R₁₁ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle en C₁-C₄, et d'acides monocarboxyliques aliphatiques, saturés ou insaturés et éventuellement ramifiés.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel on utilise un mélange constitué de bis-phénol A ou de bis-phénol F et d'éthyl-2 hexanoate ou d'oléate du diméthylaminométhyl-phénol ou de tris-(éthyl-2 hexanoate) du tris-(diméthylaminométhyl)-phénol.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 et 14, caractérisé en ce que la composante durcisseur (a) est mise en jeu en une quantité telle qu'il y ait de 0,02 à 0,30 équivalent d'azote, plus particulièrement de 0,04 à 0,20, par équivalent d'époxy de la composante (b).

17. Procédé selon l'une des revendications 1 et 14, dans lequel la viscosité du liant à 25°C ne dépasse pas 6 000 mPa.s, plus particulièrement 3 000 mPa.s.

18. Sels dérivant du résorcinol ou du bisphénol A et du diméthylaminométhyl-phénol, du tris-(diméthylaminoéthyl)-phénol ou du n-propyl-2 imidazole, sels dérivant d'une novolaque phénolique et de l'imidazole, du n-propyl-2 imidazole ou d'un produit d'addition de l'imidazole avec un éther diglycidyle du bis-phénol A, et sels dérivant du résorcinol ou du bis-phénol A et d'un produit d'addition de l'imidazole avec un éther diglycidyle du bis-phénol A.

