



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1

CH 677788 A5

⑤1

Int. Cl. ⁵ :	C 04 B	40/06
	C 04 B	22/08
	C 04 B	24/00
	B 28 C	5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **PATENTSCHRIFT** A5

②1 Gesuchsnummer: 3231/87

②2 Anmeldungsdatum: 24.08.1987

③0 Priorität(en): 26.08.1986 US 900489

②4 Patent erteilt: 28.06.1991

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1991⑦3 Inhaber:
Sandoz AG, Basel⑦2 Erfinder:
Bobrowski, Gregory S., Chagrin Falls/OH (US)
Guecia, Gregory C. J., Painesville/OH (US)
Lupyan, David A., Chagrin Falls/OH (US)
Kinney, Frederick D., Broadview Heights/OH (US)⑤4 **Wiederaufbereitung von Betonmischungen.**

⑤7 Ungebrauchte Betonmischung kann wiederaufbereitet werden, indem man vor dem Aushärten einen Verzögerer zugibt, um die Hydratation bis zu 90 Stunden zu verzögern, gewünschtenfalls mit frischer Betonmischung verdünnt und einen Beschleuniger zugibt, um die Härtung wieder auszulösen.

Beschreibung

Für grössere Bauaufträge wird normalerweise die Betonmischung nicht auf dem Bauplatz hergestellt, sondern in Lastwagen angeliefert. Die zentrale Betonmühle ist nahe beim Bauplatz gelegen, so dass die Mischung innerhalb von 90 Minuten gegossen werden kann. Es kommt öfters vor, besonders zu Ende eines Arbeitstages, dass ein Lastwagen mit einer Menge ungebrauchter Mischung vom Bauplatz zurückkommt. Bis jetzt konnte diese Mischung nicht verwendet und musste vor der Härtung als Abfall deponiert werden, was aus ökonomischen und Umweltsüberlegungen unerwünscht ist.

Es wurde gefunden, dass überschüssige Betonmischung wiederverwendbar gemacht werden kann, indem man genügend Verzögerer zugibt, um die Aushärtung über Nacht oder über das Wochenende zu verhindern, am nächsten Arbeitstag die verzögerte Betonmischung mit frischer Betonmischung vermischt und durch Zugabe eines Beschleunigers den Verzögerungseffekt aufhebt. Durch Wahl eines geeigneten Verzögerers ist es auch möglich, die Verdünnung mit frischer Betonmischung wegzulassen, d.h. die ganze Menge der verzögerten Betonmischung wird wieder beschleunigt und kann als frische Betonmischung verwendet werden.

Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Wiederaufbereitung von ungebrauchten Betonmischungen gemäss Patentanspruch 1. Gewünschtenfalls kann gemäss den abhängigen Ansprüchen 2 und 7 vorgegangen werden.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Verzögerer müssen in den verwendeten Mengen lange wirksam (d.h. die Aushärtung mehr als 6 Stunden verzögern können) und in ihrer Wirkung umkehrbar sein, so dass die Zugabe eines Beschleunigers die Betonmischung grundsätzlich wieder in ihren Originalzustand versetzt.

Bevorzugte Verzögerer sind Phosphonsäurederivate, vorzugsweise solche mit Hydroxy- und Aminogruppen, die Calciumionen als Chelate binden können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die als Dequest (R.T.M.)-Produkte von der Firma Monsanto Co. verkauft werden, und zwar:

- Dequest 2000: Aminotri(methylenphosphonsäure)
- Dequest 2006: Aminotri(methylenphosphonsäure)-pentanatriumsalz
- Dequest 2010: 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure
- Dequest 2016: 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure-tetranatriumsalz
- Dequest 2041: Äthylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
- Dequest 2047: Äthylendiamintetra(methylenphosphonsäure)-calcium/natriumsalz
- Dequest 2051: Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
- Dequest 2054: Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)-kaliumsalz
- Dequest 2060: Diäthylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
- Dequest 2066: Diäthylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)-natriumsalz.

Andere geeignete Verzögerer sind Hydroxycarbonsäuren und ihre Salze, wie Zitronen-, Glukon-, Wein-, Fumar-, Itacon-, Malon- und Glucoheptansäure; Polycarbonsäuren und ihre Salze, wie Polymalein-, Polyfumar-, Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, vorzugsweise mit niedrigem Molekulargewicht; Antioxydantia, wie Ascorbin- und Isoascorbinsäure; Polymere wie Sulfonsäure-Acrylsäure-Copolymere, Polyhydroxysilane und Polyacrylamide, vorzugsweise mit niedrigem Molekulargewicht; Kohlenhydrate, wie Zucker und Maissirup; sowie Lignosulfonate wie Calciumlignosulfonat. Hydroxycarbonsäuren, Polycarbonsäuren, Isoascorbinsäure und Polyhydroxysilane sind von diesen bevorzugt.

Besonders geeignete Verzögerer sind Mischungen von mindestens einem Phosphonsäurederivat und mindestens einem anderen Verzögerer. Da viele der Verzögerer, die nicht zur Gruppe der Phosphonsäurederivate gehören, auch Wasser reduzierende Eigenschaften aufweisen, können diese auch die Druckfestigkeit des ausgehärteten Betons erhöhen.

Besonders bevorzugte Verzögerer sind Mischungen eines Dequest-Produktes mit Zitronensäure, vor allem Dequest 2000 und Zitronensäure. Bevorzugte Verhältnisse von Dequest-Produkt zu Zitronensäure gehen von 1:1 bis 2:1.

Geeignete Beschleuniger für die Zugabe im letzten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens sind diejenigen, welche in ASTM C 494 als «Type C admixtures» bezeichnet werden. Bevorzugte Beschleuniger enthalten keine Chlorid-Ionen und sind z.B. Calciumsalze, wie Calciumnitrat und Calciumformiat, Thiocyanate, Triäthanolamin und Glycolurils wie Trimethylol-glycoluril. Besonders bevorzugt als Beschleuniger ist ein Produkt, das von der Firma Master Builders Inc. unter dem Namen Pozzolith 555 A verkauft wird.

Bevorzugte Wasser reduzierende Verstärker, welche gewünschtenfalls zusammen mit dem Beschleuniger im letzten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens zugegeben werden, sind diejenigen, welche in ASTM C 494 als «Type A admixtures» bezeichnet werden. Diese Wasser reduzierenden Mittel haben selbst keine wesentlichen Verzögerungs- oder Beschleunigungseigenschaften. Ein besonders bevorzugtes ist das von der Firma Master Builders Inc. unter dem Namen Pozzolith Polyheed verkaufte Produkt.

Es ist auch möglich, anstelle einer Kombination von «Type C admixture» als Beschleuniger und «Type A admixture» als Wasser reduzierendem Mittel ein «Type E admixture» einzusetzen, was ein Wasser re-

duzierender Beschleuniger ist. Bevorzugt wird jedoch eine Kombination von Beschleuniger und Wasser reduzierendem Mittel eingesetzt.

Die Mengen an Verzögerer und Beschleuniger, die als Gewichtsprozent der Betonmischung im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, hängen von verschiedenen Faktoren ab, die der Fachmann ohne weiteres erkennen kann. Als solche seien genannt:

- 1) Die Formulierung des verwendeten Verzögerers und Beschleunigers.
- 2) Die Dauer der gewünschten Verzögerung. Normalerweise ist diese 12–18 Stunden (über Nacht) oder 36–90 Stunden, bevorzugt 60–72 Stunden (über Wochenende).
- 3) Der Zementtyp. Es können ASTM Typen I–IV benützt werden, Typ I und II sind aber bevorzugt. Der Gehalt an Flugasche, die zur Substitution von Zement verwendet wird, beeinflusst die Menge an Beschleuniger im letzten Schritt des Verfahrens:
je mehr Flugasche enthalten ist, umsomehr Beschleuniger wird gebraucht.
- 4) Die Zeit zwischen Herstellung der Betonmischung und Zugabe des Verzögerers. Dieser kann zum ungebrauchten Teil der Betonmischung zugegeben werden, sobald der verbrauchte Teil gegossen wurde oder wenn der Lastwagen mit der Mischung zur zentralen Betonmühle zurückkehrt, und zwar solange die Betonmischung die benötigten Flieseigenschaften, Luftgehalt und Dichte hat. Vorzugsweise wird der Verzögerer innerhalb von 1 bis 4 Stunden nach Herstellung der Mischung zugegeben. Je länger dieser Zeitabschnitt ist, umsomehr Verzögerer muss zugegeben werden.
- 5) Die Aushärtungszeit der ursprünglichen Mischung. Für eine Mischung mit langsamer Aushärtung wird weniger Verzögerer und mehr Beschleuniger gebraucht als für eine mit schnellerer Aushärtung.
- 6) Die Temperatur der Betonmischung. Je höher die Temperatur ist, umso schneller härtet die Mischung aus und umsomehr Verzögerer wird entsprechend gebraucht. Wegen der schnelleren Aushärtung sollte man bei Temperaturen über 20°C vorzugsweise den Verzögerer innerhalb von 3 Stunden nach der Herstellung der Betonmischung zugeben.
- 7) Das Volumen der zu behandelnden Betonmischung. Eine grössere Menge Betonmischung wird bei einer bestimmten Temperatur schneller aushärten als eine kleinere Menge bei gleicher Temperatur, weil die grössere Menge die Hydratationswärme nicht so schnell abgeben kann, was zu einer grösseren Temperaturerhöhung und zu einer schnelleren Aushärtung führt. So wird beispielsweise ein Volumen von 2 Kubikmeter Betonmischung mehr als doppelt soviel Verzögerer brauchen als ein Volumen von 1 Kubikmeter.
- 8) Das Verhältnis von aufbereiteter Betonmischung zu frischer Betonmischung in der endgültigen Mischung. Der Anteil an aufbereiteter Mischung kann von 5 bis 100% der endgültigen Mischung ausmachen, beträgt aber vorzugsweise 10 bis 50%. Je höher der Anteil an aufbereiteter Mischung, umsomehr Beschleuniger muss selbstverständlich zugegeben werden.
- 9) Die Art und die Mengen der Zusätze in der ursprünglichen und in der frisch zugegebenen Zementmischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird bei der Rückkehr eines Lastwagens mit einer ungebrauchten Betonmischung zur zentralen Betonmühle zuerst die Temperatur dieser Mischung mit einer Sonde gemessen, das Volumen der Ladung abgeschätzt und auf der Basis dieser Daten und der bekannten Eigenschaften der Betonmischung ausgerechnet, wieviel Verzögerer zugegeben werden muss, um die Ladung bis zum nächsten Arbeitstag verarbeitbar zu halten. Vorteilhaft wird diese Berechnung mit einem im voraus programmierten Mikrocomputer durchgeführt und die berechnete Menge Verzögerer (bevorzugt als wässrige Lösung) mit einer automatisierten Dosieranlage zugegeben. Nach einem kurzen Mischungsvorgang kann die Ladung ohne weiteres bis zum nächsten Arbeitstag stehenbleiben. Dann wird die gewünschte Menge frischer Betonmischung mit der aufbereiteten Mischung vermischt, die Temperatur wieder gemessen und die benötigte Menge Beschleuniger (und – soweit erforderlich Wasser reduzierendes Mittel) berechnet. Die Zugabe kann wieder mit automatisierter Dosieranlage unter Computerkontrolle erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, sind die Angaben von Teilen und Prozents in Gewicht ausgedrückt. Die Zusätze zur Betonmischung werden (als trockener Aktivstoff gerechnet) in Gewichtsprozent auf das Trockengewicht des Zementmaterials (d.h. Zement und Flugasche) bezogen.

Standardformulierung der Betonmischung

	Bestandteil	Menge in kg/m ³ Beton
5	Kaiser Zement Type I/II	250
	Flugasche (Jim Bridger, CF517 bei 70°F)	46,5
	Sand	864
	Kies	1008
10	Wasser	175

Verzögerer: Formulierung R

- 15 Wässrige Lösung enthaltend
12,8% Aminotri(methylenphosphonsäure) = Dequest 2000
8% Zitronensäure

Beschleuniger: Formulierung C

- 20 Pozzolith 555A (Master Builders) auf Basis von Calciumnitrat (chloridfrei) als wässrige Lösung enthaltend 48,7% Aktivstoff.

Wasser reduzierendes Mittel: Formulierung A

- 25 Pozzolith Polyheed (Master Builders), ein wenig verzögerndes Wasser reduzierendes Mittel auf Basis von Lignosulfonat als wässrige Lösung enthaltend 39% Aktivstoff.

Beispiel 1

- 30 Vier Muster der Standardformulierung der Betonmischung werden gemischt und in 20 Liter-Gefässen für 2 Stunden stengelassen. Zu drei dieser Gefässe werden 5% wässrige Lösungen von Dequest 2000, mit oder ohne Zitronensäure, wie in der Tabelle 1 angegeben, zum vierten Gefäss nur 5% Wasser gegeben. Die Betonmischungen werden neu gemischt und über Nacht stengelassen. Nach 24 Stunden
35 werden die drei verzögerten Mischungen mit frischer Betonmischung im Verhältnis von 1:5 vermischt und reaktiviert mit 3,1% Formulierung C und 0,3% Formulierung A. In der Tabelle 1 findet sich die nach 14 und 28 Tagen gemessene Druckfestigkeit.

Tabelle 1

	Nr.	% Dequest 2000	% Zitronensäure	Druckfestigkeit in kg/cm ²	
				nach 14	28 Tagen
40	1	0,318	—	290	390
45	2	0,227	—	277	370
	3	0,318	0,200	321	432
	4	—	—	265	325

Beispiel 2

- 50 Beispiel 1 wird wiederholt mit Zugabe von 0,318% Dequest-Produkt und 0,2% Zitronensäure als Verzögerer in 2,5% wässriger Lösung. Reaktivierung wird wie im Beispiel 1 durchgeführt. In Tabelle 2 sind die
55 Resultate zusammengefasst und der Luftgehalt, die Härtingszeit (nach Reaktivierung) bis zur Festigkeit und die Druckfestigkeit nach 1 und 7 Tagen angegeben.

Tabelle 2

Nr.	Dequest- Produkt	% Luft	Härtungszeit in Std.	Druckfestigkeit in kg/cm ³	
				nach 1 Tag	nach 7 Tagen
1	2000	2,0	4,0	153	443
2	2006	1,8	4,25	147	418
3	2010	1,9	3,875	140	402
4	2016	1,8	4,0	144	419
5	2041	1,8	5,0	121	423
6	2051	2,0	3,5	138	416
7	2054	1,9	3,25	144	416
8	2060	1,8	3,875	135	414
9	2066	2,2	3,75	156	—
10	—	0,7	5,5	86	256

Beispiel 3

In Funktion der Temperatur der Betonmischung und des Volumens dieser Mischung wurde experimentell festgestellt, welche Dosierung der Verzögerer – Formulierung R (in Liter der Lösung pro 100 kg des Zementmaterials) notwendig sind für Verzögerung über Nacht und über das Wochenende. Die Resultate finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

Betontemp. in °C	Übernacht-Dosierung		Wochenend- Dosierung
	bis zu 1,5 m ³	über 1,5 m ³	
30–35	3,4	4,4	9,0
25–30	3,1	4,0	8,4
20–25	2,5	3,4	7,8
15–20	2,2	2,8	7,1
10–15	1,5	1,5	6,5
5–10	1,2	1,2	5,9
0–5	0,9	0,9	5,3

Die verzögerte Betonmischung kann, nach Mischung eines Teiles mit 5 Teilen frischer Betonmischung, mit der in Tabelle 4 angegebenen Dosierung der Beschleuniger-Formulierung C (in Liter der Lösung pro 100 kg des Zementmaterials) reaktiviert werden.

Tabelle 4

Betontemp.	Übernacht- Dosierung	Wochenend- Dosierung
25–30	1,9	5,3
20–25	2,5	6,5
15–20	3,1	7,1
10–15	3,7	7,5
5–10	4,4	7,8
0–5	5,0	8,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederaufbereitung von ungebrauchten Betonmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass

a) vor der Aushärtung des Betons ein Verzögerer zugegeben wird, in einer Menge, welche die Hydratation bis zu 90 Stunden verzögert;

b) am Ende der gewünschten Verzögerungsperiode ein Beschleuniger zugegeben wird, um die Betonmischung wieder in einen härtbaren Zustand zu versetzen.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verzögerte Betonmischung vor der Zugabe des Beschleunigers mit frischer Betonmischung verdünnt wird.

5 3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verzögerer eine Phosphonsäure eingesetzt wird, die Calciumionen als Chelate binden kann.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verzögerer mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Hydroxycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und ihren Salzen, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Sulfonsäure-Acrylsäure-Copolymeren, Polyhydroxysilanen, Polyacrylamiden, Kohlenhydraten und Lignosulfonaten eingesetzt wird.

10 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verzögerer Aminotri(methylenphosphonsäure) und Zitronensäure im Verhältnis 1:1 bis 2:1 eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger aus einer Mischung von Calciumnitrat, Natriumthiocyanat, Triäthanolamin und Trimethylolglycoluril besteht.

15 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusammen mit dem Beschleuniger ein Wasser reduzierender Verstärker zugegeben wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasser reduzierende Verstärker ein Lignosulfonat ist.

20 9. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wiederverwendete Betonmischung von 10 bis 50 Gewichtsprozent der Gesamtmischung ausmacht.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Verzögerer 1 bis 4 Stunden nach der Herstellung der ursprünglichen Mischung zugesetzt wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65