



(12) **PATENT**

(11) **342962**

(13) **B1**

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 103/12 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

Patentstyret

| | | | | | |
|------|------------|--|------|---------------------------|--------------------------------|
| (21) | Søknadsnr | 20054394 | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr | 2004.02.19 PCT/EP2004/01594 |
| (22) | Inng.dag | 2005.09.22 | (85) | Videreføringsdag | 2005.09.22 |
| (24) | Løpedag | 2004.02.19 | (30) | Prioritet | 2003.02.25, GB, 0304158 |
| (41) | Alm.tilgj | 2005.11.25 | | | |
| (45) | Meddelt | 2018.09.10 | | | |
| (73) | Innehaver | Construction Research & Technology GmbH, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, DE-83308 TROSTBERG, Tyskland | | | |
| (72) | Oppfinner | Terje Angelskar, Honertshof 6, CH-8962 BERG DIETIKON, Sveits | | | |
| (74) | Fullmektig | Raita Iwata, c/o Chuo-Kenkyusho, NMB Ltd. 2722 Hagazono, JP-CHIGASAKI-SHI, KANAGAWA-KEN, Japan BRYN AARFLOT AS, Stortingsgata 8, 0161 OSLO, Norge | | | |

| | | |
|------|-----------------------|--|
| (54) | Benevnelse | Akseleator-tilsetningsstoff |
| (56) | Anførte publikasjoner | EP 1167317 B1, JP 10330139 A, JP 1121158 A, US 4507154 A, A. Moerch et al., «Production of steel fiber reinforced sprayed concrete and the influence of setting accelerator dosage on durability», Production methods and workability of concrete, 1996, Inam Jaw d et al., «Alkalies in Cement: A review » Cem. Concr. Res. Vol. 8; 1978, pages 37-52, Österreich. Betonverein, «Sprayed Concrete Guidelines. Application and Testing», 1999, pages 21-22 |
| (57) | Sammendrag | |

Akseleatorsammensetning for anvendelse med sementholdige sprøytesammensetninger, som er en vandig oppløsning eller dispersjon av en blanding av de essensielle Komponenter 1-3: Komponent 1 - aluminiumsulfat, Komponent 2 - minst ett av et alkanolamin og et alkylendiamin eller -triamin, Komponent 3 - fluorsyre, eventuelt med minst en av Komponenter 4-7, med den betingelse at minst en av Komponent 4 eller Komponent 5 er tilstede, Komponent 4 - minst ett av natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, litiumhydroksyd, magnesiumhydroksyd, litiumkarbonat, natriumkarbonat, kaliumkarbonat, magnesiumkarbonat, natriumsulfat, kaliumsulfat, magnesiumsulfat og litiumsulfat, Komponent 5 - C₁-C₁₀ alifatiske mono- og dikarboksyliksyrer og deres metallsalter, Komponent 6 - aluminiumhydroksyd, Komponent 7 - minst en av fosforsyre og fosforsyrling. Akseleatorene har fremragende langvarig stabilitet og virker bra med "vanskelige" sementer, slik som enkelte Japanske OPC'er.

AKSELERATOR-TILSETNINGSTOFF

Denne oppfinnelsen vedrører lav-alkali-(lavt alkali-innhold) og alkali-frie akseleratorer for sementholdige sprøytesammensetninger.

Anvendelsen i sementholdige sammensetninger slik som betong for tilførsel ved sprøyting av lav-alkali- og alkali-frie akseleratorer i stedet for de tradisjonelle aluminater og andre sterkt alkaliske materialer er nå vel etablert. Hovedkomponentene i slike akseleratorer er aluminiumforbindelser, idet de som mest alminnelig påtreffes er aluminiumsulfat og amorft aluminiumhydroksyd. I tillegg til disse aluminiumforbindelser er det blitt anvendt mange forskjellige andre komponenter i slike akseleratorer, idet disse inkluderer alkanolaminer, andre aluminiumsalter (slik som oksalater og nitrater) og forskjellige organiske syrer. Mer nylige sammensetninger har involvert anvendelsen av fluoridioner.

EP-A-1 167 317 beskriver en alkali-fri og klorid-fri akselerator for hydrauliske bindemidler inneholdende minst ett fluorid inneholdende aluminiumsalt and minst ett oppløselig aluminiumsulfat. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, nr. 03, 31. mars 1999 & JP 10 330139A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP), 15. desember 1998 og PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, nr.04, 30. april 1999 & JP 11 021 158 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP; OHSAYASHI CORP), 26. januar 1999 beskriver begge anvendelsen av alkali-inneholdende akseleratorer som tilveiebringer henholdsvis en hurtig herdende effekt og en høy styrke av den sprøytete betong.

Hovedproblemet i teknikken er å finne en akseleratorsammensetning som kombinerer akseptabel yteevne, akseptabel stabilitet og en akseptabel trykkfasthet. Stabilitet kan være et problem, spesielt i de mer ekstreme betingelser som noen ganger påtreffes i tunneler, og en rimelig lagringsbestandighet er nødvendig for en praktisk akselerator. Alle akseleratorer anvendt i sprøytebetong reduserer trykkfastheten

sammenlignet med trykkfastheten til den samme betongen uten akselerator. Det er nødvendig at denne reduksjonen holdes ved et minimum. I tillegg er utvikling av en god tidlig styrke i perioden 1-4 timer etter sprøyting særlig ønsket.

5

I tillegg forårsaker den globale variasjon i sementtyper problemer. Det som virker bra med en sement i f.eks. Europa vil ikke nødvendigvis virke så bra med en Australsk eller en Japansk sement. Det er vanskelig å formulere en akselerator som vil virke akseptabelt bra med alle typer.

10

Det er nå blitt funnet at en spesiell kombinasjon av materialer gir en akselerator som fungerer spesielt bra og er svært stabil. Oppfinnelsen tilveiebringer derfor en akselerator-sammensetning tilpasset til å anvendes med sementholdige sprøytesammensetninger, som er en vandig oppløsning eller dispersjon av en blanding av de essensielle komponenter 1-3:

15

Komponent 1 - aluminiumsulfat

Komponent 2 - minst ett av et alkanolamin og et alkylendiamin eller -triamin

20

Komponent 3 - fluorsyre

med minst en av Komponenter 4-7, med den betingelse at minst Komponent 4 er tilstede:

25

Komponent 4 - minst ett av natriumsulfat, kaliumsulfat og litiumsulfat,

Komponent 5 - C₁-C₁₀ alifatiske mono- og dikarboksylysyrer og deres metallsalter,

30

Komponent 6 - aluminiumhydroksyd,

Komponent 7 - minst en av fosforsyre og fosforsyrling,

idet bestanddelene er tilstede i de følgende forhold (aktive bestanddeler på vektbasis),

35

Komponent 1 - fra 30 til 60%, beregnet på basis av 17% aluminiumsulfat,

Komponent 2 - fra 0,1 til 15%

- Komponent 3 - fra 0,2 til 8,0%
Komponent 4 - opp til 15%
Komponent 5 - opp til 15%
Komponent 6 - opp til 15%
5 Komponent 7 - opp til 5%.

Komponent 1, aluminiumsulfat, kan være hvilket som helst aluminiumsulfat anvendt i fremstillingen av akseleratorer. Det kan være fullstendig hydratisert, eller totalt eller delvis
10 kalsinert. En typisk kvalitet, og den som forholdet er basert på, er "17% aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) (betegnet på denne måten fordi det er forholdet av aluminium- oksyd deri). Skulle noe annet aluminiumsulfat være påkrevet, kan den passende mengde enkelt beregnes på denne basis.
15 Foretrukket er Komponent 1 tilstede i forholdet fra 30-46% på vektbasis av den totale akseleratorsammensetning.

Komponent 2, alkanolamin, alkylendiamin og alkylentriamin kan være hvilket som helst slikt material, men er foretrukket
20 etylendiamin, etylentriamin, dietanolamin eller trietanolamin, mest foretrukket dietanolamin. Den er foretrukket tilstede i forholdet fra 0,1-10%, mer foretrukket fra 0,1-8%, på vektbasis av den totale akseleratorsammensetning. Det er mulig å anvende en kombinasjon av to eller flere av slike
25 materialer.

Komponent 3, fluorsyre anvendes generelt som en vandig oppløsning av omtrent 40% HF på vektbasis. Forholdet av fluorsyre som er tilstede i den totale akseleratorsammensetning
30 (som HF) er foretrukket fra 2-4% på vektbasis av den totale akselerator.

Komponent 4 kan velges blant de tidligere nevnte materialer. Selv om natrium- og kalium er alkalimetaller, kan forholdet
35 av slike metaller i akseleratorsammensetningene i samsvar med denne oppfinnelsen være tilstrekkelig lave til å tillate at disse akseleratorene vurderes som alkali-frie i overensstemmelse med den aksepterte Europeiske definisjon (lavere enn 1%

(vekt) av Na_2O -ekvivalent). Opp til 8,5% Na_2O -ekvivalent vurderes som "lav-alkali" og er akseptabel for mange formål - i mange tilfeller er en streng utelukkelse av alkali av helsemessige og miljømessige årsaker ikke nødvendig og et lite forhold av minst ett alkalimetall forbedrer den tidlige styrkeutviklingen. For denne oppfinnelsens formål, og i motsetning til rådende praksiser i teknikken med hensyn til alkali-frie akseleratorer, er det således foretrukket at et mindre betydelig forhold av alkalimetall er tilstede. Dette forholdet er foretrukket ikke høyere enn 5% Na_2O -ekvivalent. Det foretrukne forhold av Komponent 4 er fra 1-10% på vektbasis av den totale akseleratorsammensetning. Komponent 4 tilsettes typisk til akseleratorsammensetningen som en 30 vekt% oppløsning i vann.

15

Komponent 5 kan velges fra en eller flere av gruppen av syrer. Spesielt foretrukket er maur-, oksal- og glykolsyrer og deres metallsalter, men andre syrer, slik som eddik-, propion-, rav-, sitron- og vinsyrer er også anvendbare. Foretrukne forhold av Komponent 5 er fra 2-10%, mer foretrukket fra 4-8%, på vektbasis av den totale akseleratorsammensetning.

20

Det er nødvendig at Komponent 4 er tilstede i sammensetningen. De foretrukne Komponenter 4 og/eller 5 for denne oppfinnelsens formål er natriumoksalat, kaliumoksalat og blandinger av ett eller begge av disse med litiumhydroksyd. LiOH /natrium-kaliumoksalat-blandingene er særlig foretrukne.

25

Komponent 6, aluminiumhydroksyd, er foretrukket amorft aluminiumhydroksyd av den type som vanligvis anvendes i akseleratorer for sprøytebetong. Den er foretrukket tilstede i forholdet opp til 10% på vektbasis av den totale akseleratorsammensetning. Det er mulig å anvende krystallinsk aluminiumhydroksyd; dette er betydelig billigere, men det er vanskelig å oppløse og det oppfører seg ikke så bra som det amorfe materialet.

35

Komponent 7, fosforsyre (H_3PO_4) eller fosforsyrling (H_3PO_3), virker som et stabiliseringsmiddel. Selv om det er mulig å utelate den, gir den en anvendbar grad av stabilitet til akseleratorsammensetningene i henhold til denne oppfinnelsen, en vital betraktning i tunnelbygningsoperasjoner hvor akseleratoren vil kunne måtte forbli i en bruksklar tilstand i lange perioder. Det er derfor foretrukket tilstede, og i en konsentrasjon på fra 0,1-2% på vektbasis av akseleratorsammensetningen. Det er mulig å anvende en blanding av begge syrer, men det er foretrukket å anvende fosforsyre alene.

Akseleratorsammensetningene kan fremstilles ved ganske enkelt å blande de ovennevnte komponenter i hvilken som helst rekkefølge og omrøring til å gi en vandig oppløsning. I enkelte tilfeller vil ytterligere vann måtte tilsettes. Den endelige sammensetningen vil generelt omfatte fra 40-70 vekt% vann.

Gitt naturen av bestanddelene, vil den resulterende akseleratorblanding ikke være en enkel blanding av bestanddeler men en kompleks blanding av reaksjonsprodukter. HF vil f.eks. reagere med enkelte andre komponenter (mest spesielt aluminiumhydroksyd, hvis noe er tilstede). Denne sammensetningen er svært stabil, med en lagringsstabilitet under normale lagringsbetingelser på flere måneder.

Ved bruk injiseres akseleratorsammensetningen i henhold til oppfinnelsen ved en sprøytedyse på den konvensjonelle måten. Dosene er typisk fra 5-12 vekt% akseleratorsammensetning basert på sementvekt. Oppfinnelsen tilveiebringer også en fremgangsmåte for anbringelse av en sementholdig sammensetning på et substrat ved sprøyting, som omfatter trinnene med å blande en batch av fluid sementholdig sammensetning og å transportere den til en sprøytedyse, idet der ved dysen injiseres en akselerator som beskrevet i det ovennevnte.

Sementholdige sprøytesammensetninger som benytter akseleratorsammensetninger i samsvar med denne oppfinnelsen utviser en uvanlig hurtig oppbygging av trykkfasthet. I tillegg

virker akseleratorsammensetningene bra med uvanlig mange forskjellige sementtyper, inkluderende Japanske sementer, med hvilke andre alkali-frie akseleratorer gir mindre tilfredsstillende resultater. Oppfinnelsen tilveiebringer også et

5 herdet sementholdig lag anbragt på et substrat ved sprøyting gjennom en sprøytedyse, idet der ved dysen er blitt tilsatt en akselerator som beskrevet i det ovennevnte.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere ved de etterfølgende

10 ikke-begrensede eksempler hvori alle deler er på vektbasis.

En rekke akseleratorer tilsettes til en testmørtelblanding som har den følgende sammensetning:

| | | | |
|----|--------------------------|------|-------|
| | vann | 198 | deler |
| 15 | vanlig Portland cement | 450 | deler |
| | sand (DIN 196-1) | 1350 | deler |
| | superplastiseringsmiddel | 2,7 | deler |

Sementen er Tayheiyo OPC, en vanlig anvendt Japansk sement.

20 Det anvendte superplastiseringsmiddel er NT-1000 fra NMB Ltd., Japan.

Eksempel 1

Til den ovennevnte blanding tilsettes med grundig blanding

25 31,5 deler av en akselerator i samsvar med oppfinnelsen og som har den følgende sammensetning (gitt som prosent på vektbasis):

| | | |
|----|--|----------|
| | aluminiumsulfat ($16\text{H}_2\text{O}$) | 35 |
| | dietanolamin | 2,1 |
| 30 | natriumsulfat | 11,2 |
| | oksalsyre | 7,5 |
| | fluorsyre | 6 |
| | amorft aluminiumhydroksyd | 9,5 |
| | vann | til 100% |

35

Eksempel 2

Eksempel 1 gjentas, med det unntak at de 31,5 deler av akseleratoren i samsvar med oppfinnelsen erstattes med en

kommersielt tilgjengelig alkali-fri akselerator solgt som MEYCO SA162.

Eksempel 3

- 5 Eksempel 1 gjentas, med det unntak at de 31,5 deler av akseleratoren i samsvar med oppfinnelsen erstattes med en kommersielt tilgjengelig alkali-fri akselerator solgt som MEYCO SA170.
- 10 Prøvene testes med hensyn på trykkfasthet i overensstemmelse med prEN (preliminary European Standard) 12394 og de oppnådde resultater er vist nedenfor:

| Eksempel nr. | Trykkfasthet (MPa) ved | | |
|--------------|---------------------------|-----------|-----------|
| | <u>6 t</u> | <u>1d</u> | <u>7d</u> |
| 1 | 3,6 | 20,1 | 39 |
| 2 | 1,4 | 1,8 | 23,2 |
| 3 | 0,8 | 8,6 | 28,9 |

- 15 Det kan ses at sammensetningen som omfatter akseleratoren i samsvar med oppfinnelsen utvikler trykkfasthet tidligere enn sammensetningene som omfatter de kommersielle akseleratorer, og at sluttstyrken er betydelige høyere.

PATENTKRAV

1. Akseleratorsammensetning tilpasset til å anvendes med sementholdige sprøytesammensetninger,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den er en vandig oppløsning eller dispersjon av en blanding av de essensielle Komponenter 1-3:

Komponent 1 - aluminiumsulfat

10 Komponent 2 - minst ett av et alkanolamin og et alkylen-diamin eller -triamin

Komponent 3 - fluorsyre

med minst en av Komponenter 4-7, med den betingelse at minst Komponent 4 er tilstede:

15

Komponent 4 - minst ett av natriumsulfat, kaliumsulfat og litiumsulfat,

Komponent 5 - C₁-C₁₀ alifatiske mono- og dikarboksylsruer og deres metallsalter,

20

Komponent 6 - aluminiumhydroksyd,

Komponent 7 - minst en av fosforsyre og fosforsyrling,

idet bestanddelene er tilstede i de følgende forhold (aktive bestanddeler på vektbasis),

25

Komponent 1 - fra 30 til 60%, beregnet på basis av 17% aluminiumsulfat,

Komponent 2 - fra 0,1 til 15%

Komponent 3 - fra 0,2 til 8,0%

30

Komponent 4 - opp til 15%

Komponent 5 - opp til 15%

Komponent 6 - opp til 15%

Komponent 7 - opp til 5%.

35

2. Akselerator som angitt i krav 1, hvori Komponent 4 er tilstede i den grad at alkalimetallinnholdet er maksimalt 8,5% Na₂O-ekvivalent.

3. Fremgangsmåte for anbringelse av en sementholdig sammensetning på et substrat ved sprøyting, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene med å blande en batch av fluid sementholdig sammensetning og å transportere den til en sprøytedyse, idet der ved dysen injiseres en akselerator som angitt i krav 1.
4. Et herdet sementholdig lag anbragt på et substrat ved sprøyting gjennom en sprøytedyse, idet der ved dysen er blitt tilsatt en akselerator i samsvar med krav 1.