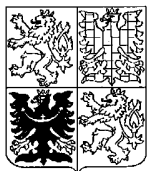


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.11.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.11.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19854477**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3980

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 04 B 28/02

//(C 04 B 28/02, C 04 B 22:00, C 04 B 24:26,
C 04 B 111:10, C 04 B 111:72)

(71) Přihlašovatel:

DYCKERHOFF AG, Wiesbaden, DE;

(72) Původce:

Mířkova Darina Dr., Oppenheim, DE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

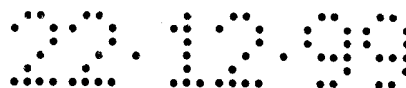
**Složení velmi rychle tuhnoucího hydraulického
pojiva**

(57) Anotace:

Urychlovač tuhnutí hydraulického pojiva obsahuje pojivovou složku bez obsahu síranového nosiče a ztekucovač bez obsahu sulfonátových skupin.

CZ 1999 - 3980 A3

Je známo přidávání k ovlivnění vlastností čerstvosti a pevnosti betonů nebo malty přísad, zejména organických přísad ke složením. Některé tyto přísady mají kromě svého hlavního účinku také jisté vedlejší účinky. Tak ukazují ztekucovače na bázi ligninsulfonátu někdy také zpomalující účinek při výrobě cementů. To vedlo k tomu, že byly testovány tyto ligninsulfonáty případně ztekucovače na bázi ligninsulfonátu také jako substituenty pro sádro, obsaženou v normovaných cementech, k regulaci tuhnutí slínkových mouček portlandského cementu. Tak je známo (Lukjanova, O.I.; Segalova, E.E.; Rebinder, P.A.: The Effect of hydrophilic Plasticizers Additions on the Properties of concentrated cement Suspension, Kolloidnyj zhurnal XIX, č. 1, 1957), že pojivová lepidla z mletého slínku portlandského cementu, která se vyrobí bez přidání sádry za přidavku ligninsulfonátu poskytují dostatečnou pevnost, přičemž mohou být tato lepidla vyrobena na základě ztekujícího účinku ligninsulfonátu s velmi nízkým vodním součinitelem. Jevy, jako špatné tuhnutí nejsou pozorovány. Ligninsulfonáty popřípadě ztekucovače na bázi ligninsulfonátu mohou být nahrazeny částečně nebo úplně jinými ztekucujícími působícími přísadami, jako například kondenzačními produkty sulfonovaných fenolů nebo formaldehydů nebo solemi naftalensulfonových kyselin. Nadto je známo, že natriumligninsulfonáty a uhličitán sodný mají spolu vliv na hydrataci slínku portlandského cementu (Odler, I., Duckstein, U.; Becker, Th.: On the Effect of Water solubles Lignosulfonates and Carbonates on Portland cement and Clinker Pastes, 1. Physical Properties, Cement and Concrete Research, svazek 8, str. 469-480, 1978). Pozorovaný ztekucovací efekt přísad souvisí zřejmě s jejich schopností, že částice slínku ve vodné suspenzi efektivně dispergují. Ze spisu DE 33 40 681 A1 je známo použití cementu bez sádry nebo anhydritu jako stříkaného cementu případně ve směsi s přísadami jako suchého stříkaného betonu, přičemž tento známý cement může obsahovat přísady jako ztekucovače, například sulfonované melaminformaldehydové pryskyřice, ligninsulfonát a naftalensulfonát v množství 0,1 až 5



hm. vztaženo na hmotnost cementu. Tyto přísady mají působit k úspoře vody a tím jako podpůrný utěsňující prostředek.

Přídavkem přísad s obsahem sulfonátu k pojivům, vyrobeným ze slínek bez sádry, se sice zlepši zpracovatelnost, nevýhodný je však špatně ovladatelný přechod od přiměřeného množství přísad s dobrou zpracovatelností k už neovladatelným a proto nezpracovatelným systémům. Předávkování přísad s obsahem sulfonátu v těchto systémech, s cílem zpomalení hydratace, může vést k silnému poklesu počáteční a konečné pevnosti. Ztráta pevnosti je způsobena zřejmě ireversibilní adsorbci ligninsulfonátu a ztekucovačů s obsahem sulfonu (například melaminformaldehydu) na trikalciumpilíkát (C_3S). Tento adsorpční proces blokuje další hydrataci. Tím již nemůže být zajištěno náležité vystužení a tuhnutí stříkaného cementu podle spisu DE 33 40 681 A1. Mimo to nemůže být zvýšen ztekucující účinek také při přídavku větších množství těchto ztekucovačů nad stanovený rozsah.

Nadto je známo (Klinhöfer, P.; Kistenmacher, K. Und Büchner, H.: Polycarboxyláty als neue Verflüssigergeneration, CoChem-Journal, 5. ročník, 4/97, str. 146-148) použití polykarboxylátů u hmot betonů ve stavebním oboru. Tyto ztekucovače se označují jako "Advanced Superplasticizers". Jejich ztekucující účinek je nad účinkem ligninsulfonátů. Tyto polykarboxyláty se používají ve větším rozsahu pouze v Japonsku, kde byly zavedeny již v roce 1987. Tyto polykarboxyláty poskytují vyšší ztekucovací účinek pro vysoce pevné cementy bez zpomalení tuhnutí. Princip účinku polykarboxylátů se vztahuje na dva procesy, v prvním k elektrickému odrazu na základě negativního náboje polykarboxylátů (entalpický efekt) jakož i stérickému odrazu hlavními nebo postranními řetězci (entropický efekt). Kombinace těchto procesů zdůvodňuje dobrý disperzní účinek polykarboxylátů.

Aby se nastavil proces tuhnutí, zejména aby mohly být tyto cementy použity, je rovněž známo přidání velmi malých množství síranového nosiče. Zde je však nevýhodné, že tyto síranové nosiče, pokud jde o požadované zpomalení, je obtížné dávkovat. S těmito síranovými nosiči jsou zpomalení možná maximálně 1 minutu. Dále je zde nevýhodné, že při použití takových pojiv jako stříkaných pojiv dochází již při nanášení stříkaného pojiva tohoto druhu k vazebním reakcím, že nemůže nanesené pojivo již vyvíjet trvalou pevnost a vytváří drolivou hmotu.

Podstata vynálezu

Úlohou předloženého vynálezu je vytvořit složení rychle tuhnoucího hydraulického pojiva, které má prodlouženou, ovladatelnou otevřenou dobu zpracování při vyšší počáteční pevnosti.

Úloha je řešena složením pojiva znaky nároku 1, výhodná další provedení jsou uvedena v podnárocích.

Podle vynálezu má složení pojiva alespoň jednu komponentu pojiva bez síranového nosiče jakož i ztekucovač bez sulfonátových skupin. Bylo nalezeno, že působí zvláštní ztekucovač bez sulfonátových skupin, zejména polykarboxyláty, během krátkého časového rozpětí, například 2 až 10 minuty také zpomalujicně pokud jde o počátek tuhnutí komponenty pojiva bez obsahu síranu. To vede zpět k tomu, že ztekucovače bez obsahu sulfonátových skupin, zejména polykarboxyláty, zamezují zřejmě krátkodobému nežádoucímu růstu krystalů.

Jako komponenta pojiva mohou být použity všechny vhodná, velmi rychle tuhnoucí hydraulická pojiva. Těmito jsou zejména slínkové moučky portlandského cementu, ale také jiná velmi rychle tuhnoucí hydraulická pojiva. Pod slínky portlandského cementu se rozumí normální zboží. Slínková moučka portlandského cementu se vyrábí



mletím slínku portlandského cementu, přičemž se naopak k portlandskému cementu při mletí nepřidává žádný síranový nosič jako sádra nebo anhydrit při nebo před mletím a semelou se slínkem. Zejména mohou být také použity kombinace ze slínkových mouček portlandského cementu anebo latentních hydraulických látek jako mouček hutnického písku anebo pucolánových látek jako tras, mikrosilika, meta-kaolinit, nezpracované nebo temperované zeolity anebo inertní, jemně mleté kamenné moučky, jako moučka vápence anebo hydraulická vápna anebo křemičitany vápenaté anebo hlinitany vápenaté nebo každá kombinace z těchto složek, pokud je pojivo případně složení pojiva z těchto komponent velmi rychle tuhne. Jemnost použitých slínkových mouček případně použitých složek pojiva dosahuje od normální jemnosti cementu až k nejvyšším jemnostem. K regulaci počáteční pevnosti, průběhu tuhnutí a konečné pevnosti může být komponenta pojiva složena také z frakcí o různé jemnosti. Nadto mohou mít také uváděné jednotlivé složky komponenty pojiva rozdílné jemnosti.

Jako ztekucovače bez sulfonátových skupin se používají zejména polykarboxyláty, zejména modifikované polykarboxyláty, které jsou popsány např. v patentu DE 196 53 524 A1. Jde většinou o homo- nebo kopolymery monomerů, obsahujících karboxylové skupiny, jejichž boční řetězce jsou modifikovány.

K tomu může obsahovat složení velmi rychle tuhnecího pojiva urychlovače. Vhodnými urychlovači jsou například alkalické uhličitany nebo alkalické hydrouhličitany, jakož i dusičnan vápenatý, alkalické křemičitany nebo alkalické hydroxidy, hydroxidy alkalických zemin, chloridy vícemocných kationů (např. chlorid vápenatý), alkalické sírany alkalické pyrosiřičitany, aminové sloučeniny jakož i kalciumformiát a jiné známé urychlovače, jakož i samozřejmě směsi z jmenovaných urychlovačů.

Urychlovače se použijí zejména tehdy, když se proti nutnému ztekucení při nízkém vodním součiniteli pojiva přidá mnoho polykarboxylátu. Urychlovači může být nastaveno zpomalení, zejména když toto vychází nad požadovanou míru.

Ztekucovač bez síranového nosiče, zejména polykarboxylát se přidává v množství 0,25 až 2 %hm., vztaženo na pojivo. Tím lze dosáhnout příkladně zpomalení 2 až 10 minut při velmi dobrém ztekucení. Silným účinkem ztekucení může být sníženo množství přidané vody a tím porozita pojivového lepidla případně ztvrdlého pojivového kamene, čímž roste pevnost.

Komponenty složení velmi rychle tuhajícího hydraulického pojiva, tedy komponenta pojiva, bezsíranový ztekucovač nebo bezsíranové ztekucovače, jakož i případně urychlovače a další známé příměsi anebo přísady jako zpěňovadla mohou být drženy, pokud jsou předem smíchány v suchém stavu, jako suchá pracovní směs, která se musí na místě použití pouze smíchat s vodou. Toto může probíhat například metodami, známými z technologie stříkaného betonu. Je-li ztekucovač v kapalné formě nebo ve vodní suspenzi, může být tento dispergován v rozdělovací vodě a následně může být komponenta pojiva rozpuštěna ve vodě. Eventuálně nutné další přísady, zejména urychlovače mohou být přidány následně nebo při postřiku na vtok směsi pojiva případně pojivové suspenze. Aby se zachovaly určité požadované meze pevnosti anebo průběh a čas tuhnutí případně vývoj pevnosti může být držena komponenta pojiva ve svém celku v různých zrnostních jemnostech (frakcích), které se pak nakonec smíchají na směs, kterou je třeba použít v souladu s aplikací. Dále je možné, smíchat spolu jednotlivé složky komponenty pojiva jako slínkové moučky portlandského cementu, velmi jemné moučky hutnického písku jakož i další složky o stejné nebo rozdílné jemnosti zrna. Zde se například vyšší jemnosti zrna případně zvýšením podílu velmi jemných zrn zvýší hydratační rychlost a pevnost, přičemž se zvýší vyšším nárokem na vodu při stejném množství vody podíl ztekucova-

če. Přídavkem ztekucovače může být nastaveno také požadované zpomalení případně opět kompenzována příliš rychlá hydratace. Dále je možné, změnit reakční dobu cíleným přídavkem urychlovačů.

U velmi rychle tuhoucích složení pojiva podle vynálezu je výhodou, že oproti známým složení pojiva se dosahuje prodloužené, ovladatelné otevřené doby zpracování při vyšší počáteční pevnosti. K tomu je doba zpracování snadněji a ovladatelněji nastavitelná, poněvadž se lze zříci použití síranových nosičů ke zpomalení pojivového systému a případně se nastaví použití známých rychlovačů. K tomu může být nastavena otevřená doba zpracování velmi citlivě použitím ztekucovače bez sulfonátových skupin, případně pojiva s rozdílnými jemnostmi a případně použitím známých urychlovačů. Zde se docílí složení pojiva, které může optimálně souhlasit s aplikací zejména jako stříkané pojivo a k tomu vyvíjí po nanesení velmi vysokou pevnost.

Složení velmi rychle tuhoucího pojiva podle vynálezu nalézá použití jako stříkané pojivo nebo při přídavku přísad k výrobě stříkaných betonů, jakož i výrobě malt, zejména malt pro opravy silnic, potrubí a pod.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Složení velmi rychle tuhnoucího hydraulického pojiva, v y z -
n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje pojivovou komponentu
bez síranového nosiče a ztekucovač bez sulfonátových skupin
2. Pojivo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
komponentou pojiva bez síranového nosiče je slínková moučka
portlandského cementu.
3. Pojivo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m,
že je komponenta pojiva bez síranového nosiče směs ze slínkové
moučky portlandského cementu anebo latentních hydraulických lá-
tek jako moučka hutnického písku anebo pucolánových látek jako
tras, mikrosilika, meta-kaolinit, zeolit anebo inertních jemně
mletých kamenných mouček anebo hydraulických látek jako křemi-
čitaný vápenatý a hlinitany vápenatý anebo hydraulických vá-
pen.
4. Pojivo podle jednoho z předešlých nároků, v y z n a č u j í c í
s e t í m, že pojivová komponenta složení pojiva má normální
jemnost cementu.
5. Složení pojiva podle jednoho z nároků nároku 1 až 3, v y z -
n a č u j í c í s e t í m, že pojivová komponenta složení po-
jiva je velmi jemně mletá.
6. Složení pojiva podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u -
c í s e t í m, že jednotlivé složky složení pojivové kom-
ponenty mají rozdílné jemnosti, které jsou vzájemně v souladu.
7. Pojivo podle jednoho z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í
s e t í m, že pojivová komponenta je složena, v souladu s po-
žadovanou počáteční pevností anebo konečnou pevností anebo

hydratační rychlostí, z frakcí o rozdílných jemnostech.

8. Složení pojiva podle jednoho z předešlých nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používají jako ztekucovače bez sulfonátových skupin polykarboxyláty.
9. Složení pojiva podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polykarboxyláty jsou homo- nebo kopolymery monomerů s obsahem karboxylových skupin, jejichž boční řetězce jsou modifikovány.
10. Složení pojiva podle nároku 8 anebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární hmotnost polykarboxylátů je mezi 5.000 až 50.000 g/mol.
11. Složení pojiva podle jednoho z předešlých nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ztekucovač bez sulfonátových skupin je přítomen v množství 0,25 až 2 %hm., vztaženo na pojivovou komponentu.
12. Složení pojiva podle jednoho z předešlých nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že složení pojiva má urychlovač tvrdnutí.
13. Složení pojiva podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako urychlovač tvrdnutí je obsažen alkalický uhličitan nebo alkalický hydrouhličitan.
14. Složení pojiva podle nároku 12 anebo 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako urychlovače tvrdnutí jsou obsaženy alkalické hydroxidy.
15. Složení pojiva podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako urychlovače jsou obsaženy dusičnan vápenatý

anebo alkalický křemičitan anebo alkalické hydroxidy anebo hydroxidy alkalických zemin, alkalické uhličitany anebo alkalické hydrouhličitany anebo chloridy vícemocných kationů anebo alkalické sírany anebo alkalické pyrosiřičitany anebo aminové sloučeniny anebo kalciumformiát.

16. Složení pojiva podle jednoho nebo více předešlých nároků, vyznačující se tím, že je složení pojiva předem namícháno jako suchá pracovní směs.
17. Použití složení pojiva podle jednoho z nároků 1 až 16, vyznačující se tím, že je jako stříkané pojivo.
18. Použití složení pojiva podle jednoho nebo více nároků 1 až 16 vyznačující se tím, že je určeno pro výrobu stříkaného betonu.
19. Použití složení podle jednoho nebo více nároků 1 až 16, vyznačující se tím, že je určeno pro výrobu malty pro opravy.