



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 320953

(13) B1

(51) Int Cl.

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19972740	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1997.06.13	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1997.06.13	(30)	Prioritet	1996.06.14, GB, 9612464 1997.03.14, GB, 97104366
(41)	Alm.tilgj	1997.12.15			
(45)	Meddelt	2006.02.20			
(73)	Innehaver	Construction Research & Technology GmbH, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 TROSTBERG, DE			
(72)	Oppfinner	Terje Angelskar, Honertshof 6, 8962 BERG DIETIKON, CH Helmut Gebhardt, Zürich, CH Martin Weibel, Zürich, CH			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for tilførsel av et lag av sementholdig blanding på et substrat, fremgangsmåte for å akselerere herding av sprøytete sementholdige blandinger, og sprøytet sementholdig lag på et substrat.			
(56)	Anførte publikasjoner	WO A 9605150			
(57)	Sammendrag				

Akselererende tilsetning for anvendelse med sementblandinger, særlig sprøytebetong, omfatter aluminiumsulfat og minst ett alkanolamin. Tilsetningen omfatter foretrukket også et stabiliseringsmiddel, som foretrukket er valgt fra vandige stabile polymere dispersjoner og sepiolittmagnesiumsilikat.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for tilførsel av et lag av sementholdig blanding på et substrat. Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for akselerering av herding av sprøytete sementholdige blandinger. Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre et sprøytet sementholdig lag på et substrat.

Denne oppfinnelsen vedrører sprøyting av sementholdige blandinger som har akseleratorer.

10

Sprøytebetong, betong som sprøytes på et substrat, må herde svært raskt. Den må typisk ha en initial herdetid på mindre enn 3 min. Dette er tradisjonelt blitt utført ved anvendelse av kraftige akseleratorer slik som natriumaluminat, natrium- og kaliumhydroksyd og visse klorider. Mens konvensjonelle sprøytebetongakseleratorer slik som disse har tilført et tilfredsstillende nivå av yteevne, lider de under det problem at de er kaustiske av natur. Dette gjør arbeid med sprøytebetong svært ubehagelig idet det fører til muligheten for irritasjon i øyne, på huden og i lungene, særlig i lukkede rom slik som tunneler, og det nødvendiggjør at beskyttelsesklær bæres hvilket i seg selv er ubehagelig å bære under mange forhold.

Det er blitt gjort forsøk på å tilveiebringe en ikke-kaustisk akselerator. En nylig utvikling har vært anvendelsen av amorf aluminiumhydroksyd og/eller aluminiumhydroksysulfat, og dette har gitt gode resultater. Det vises til WO 96/05150.

30

Videre omhandler US-A-5 032 181 en sementbetong-karbonfiberstruktur som er blitt dannet med tilsetning av en akselererende tilsetning omfattende trietanolamin og kaliumaluminiumsulfat.

35

Det er nå blitt funnet at en kombinasjon av visse materialer tilveiebringer en akselerator som ikke bare er ikke-kaustisk men som også er svært effektiv.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for tilførsel av et lag av sementholdig blanding på et substrat, kjennetegnet ved sprøyting av den sementholdige blanding på substratet gjennom en sprederdyse, idet der tilsettes ved dysen en akselererende tilsetning som er ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst ett alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av tilsatt aluminiumhydroksyd.

- 10 Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for akselerering av herding av sprøytede sementholdige blandinger, kjennetegnet ved at den omfatter tilsetning til en blanding ved en sprederdyse av en akselererende tilsetning som er ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst
15 ett alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av tilsatt aluminiumhydroksyd.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre et sprøytet sementholdig lag på et substrat, kjennetegnet ved at dets
20 herding er blitt akselerert ved hjelp av en akselererende tilsetning som er ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst ett alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av tilsatt aluminiumhydroksyd.

- 25 Selv om aluminiumsulfat er kjent som en komponent i akseleratorblandinger, har det alltid vært i assosiasjon med aluminiumhydroksyd hvori aluminiumsulfatet var en mindre komponent. I dette tilfellet anvendes aluminiumsulfatet som en hovedkomponent og i fravær av tilsatt aluminiumhydroksyd.
30 Aluminiumsulfatet for anvendelse i denne oppfinnelsen kan velges fra et hvilket som helst slikt material kjent i teknikken. Foretrukne materialer er hydratiserte aluminiumsulfater hvorav mange kommersielle kvaliteter er tilgjengelige.
35

I en ytterligere foretrukket utførelsesform kan aluminiumsulfatet inkludere en andel av minst ett ytterligere vannoppløselig salt. En slik tilsetning kan forlenge herdetid og

forbedre sluttstyrke. Det foretrukne salt er ferrisulfat, men andre salter slik som ferrinitrat og aluminiumnitrat kan også anvendes. Andelen av salt kan være opp til 20 vekt% maksimalt (foretrukket 10 vekt% maksimalt) av aluminiumsulfat + salt.

Alkanolaminene for anvendelse i denne oppfinnelsen kan være hvilket eller hvilke som helst av slike materialer som er kjent i teknikken. Foretrukne alkanolaminer inkluderer dietanolamin, trietanolamin og metyldietanolamin. Mer en ett slikt alkanolamin kan anvendes.

Selv om det er mulig å tilsette de to komponentene av tilsetningen separat til en sprederdyse (og betydningen av "tilsetning" for oppfinnelsens formål omfatter dette), er det mer hensiktsmessig ut fra betraktninger av utstyr, håndteringshensiktsmessighet og yteevne å tilsette dem som en enkelt tilsetning. Tilsetningen kan fremstilles f.eks. ved oppløsning av aluminiumsulfat i vann i en passende grad (foretrukket fremstilles en mettet oppløsning) og deretter å blande dette med alkanolamin. Blandingen kan utføres ved anvendelse av konvensjonelt utstyr. Forholdet mellom aluminiumsulfat og alkanolamin i den akselererende tilsetning er fra 1,7-170:1, foretrukket fra 2,85-11,4:1, mest foretrukket omtrent 5,7:1, idet disse forholdene er basert på vannfritt aluminiumsulfat. I det vanlige tilfellet hvor det anvendes et kommersielt material slik som såkalt "17%" aluminiumsulfat (hvilket betyr 17% Al_2O_3 , eller omtrent 57% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), er forholdene 3:1-300:1, foretrukket fra 5:1-20:1, mest foretrukket omtrent 10:1 på vektbasis.

I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen omfatter tilsetningen ytterligere et stabiliseringsmiddel. Dette hjelper til å forlenge brukstiden og fremme yteevnen, og det kan velges fra et hvilket som helst egnet stabiliseringsmiddel som er kjent i teknikken. Stabiliseringsmiddelet kan f.eks. være en surfaktant valgt fra de mange forskjellige slike materialer kjent i teknikken. Andre (og foretrukne) grupper

av stabiliseringsmidler er vandige stabile polymere dispersjoner og sepiolittmagnesiumsilikat.

Med "stabil" menes at dispersjonene ikke bunnfeller i særlig grad ved henstand over lengre tid. Ved denne bruk anvendes ordet "dispersjoner" for å beskrive den fysiske tilstand av materialet (et tofase-system hvori en dispergert fase er heterogent fordelt gjennom en kontinuerlig fase). Det tilskrives ikke noen mekanisme for fremstilling dertil, og materialer som ofte refereres til som emulsjoner (i bokstavelig forstand dispersjonen av en væske i en annen væske, men ofte anvendt for å referere til dispersjoner av polymere materialer med liten partikkelstørrelse fremstilt ved hjelp av en micellær emulsjonspolymerisasjonsmekanisme) er således oppfattet ved anvendelsen av uttrykket "dispersjon". Ordet "lateks" anvendes ofte for å beskrive slike systemer.

Det faktum at vandige polymerdispersjoner virker bra i denne oppfinnelsen er overraskende da slike materialer generelt ikke er ansett som stabiliseringsmidler. En hvilken som helst slik vandig polymerdispersjon kan anvendes. En særlig fordelaktig type er en vandig styren-butadien-lateks. Et typisk eksempel er en som selges under handelsnavnet Synthomer 9523 liquid (fra Synthomer Chemie GmbH, Frankfurt). En slik dispersjon anvendes i en mengde på 0,5 til 10%, foretrukket fra 1 til 8%, faststoffer på vektbasis av tilsetningen.

En annen foretrukket type stabiliseringsmiddel er sepiolittmagnesiumsilikat. Sepiolitt er en type leiremineral som skiller seg fra andre typer (vermikulitt, smektitt, talkum, kaolin, glimmer) ved å ha en unik struktur omfattende i alt vesentlig en serie av talkum-lignende bånd (ett sjikt av magnesium-oktahedere mellom to sjikt av silika-tetrahedere, idet silika-tetrahedrene inverteres hver sjette enhet). Sepiolitt er kjennetegnet ved høy ytre uregelmessig overflate, en acikulær morfologi, en høy indre porøsitet og en ikke-svellende struktur.

Det er blitt funnet at sepiolitt virker særlig bra i denne oppfinnelsen. Den anvendes foretrukket i en andel på fra 0,1 til 10,0 vekt% av tilsetningen.

- 5 Et antall av andre bestanddeler kan anvendes på nyttig måte. En av disse er glyserol, som ikke bare virker som et ko-løsningsmiddel for aluminiumsulfatet men som også fremmer stabilitets- og herdeegenskaper. Den kan foretrukket tilsettes i en mengde på opp til 15 vekt% av tilsetningen.

10

- Andre bestanddeler kan også tilsettes. Et nyttig material er en korrosjonsinhibitor som inhiberer skade på pumpeutstyr av tilsetningen som er sur av natur. Disse kan velges fra en rekke forskjellige slike materialer men det er blitt funnet, for oppfinnelsens formål, at kationiske kvaternært ammonium-baserte materialer er foretrukne. Typiske eksempler inkluderer kvaternære ammoniumsalter som omfatter fettkjeder, foretrukket anvendt sammen med et fettsyrekjede-holdig ikke-ionisk material. I disse tilfeller er fettkjeden foretrukket kokosnøtt, og et typisk kommersielt produkt derav er Dodigen (handelsnavn) 95 (fra Hoechst). Et ytterligere anvendbart material er Anticor (handelsnavn) VV 328 (fra TensoChema AG), et etoksylert benzalkoniumklorid. Slike materialer kan anvendes i en mengde på fra 0,1 til 2,0 vekt%, foretrukket fra 0,2 til 1,0 vekt%, av tilsetningen.

25

- Bestanddelene av tilsetningen tilsettes hensiktsmessig til en sprøytebar sementblanding (f.eks. ved sprederdysen, i form av en vandig oppløsning eller dispersjon). Doseringen er typisk 5-15% (foretrukket 6-10%) faststoffer på vektbasis av sement.

30

- Tilsetningene som benyttes i denne oppfinnelsen gir fremragende resultater. Et trekk som er verdt å legge merke til er at akselerasjon av herding er opp til normale standarder, men med et redusert fall i sluttstyrke. Sluttstyrke forringes alltid av de kraftige akseleratorer som anvendes i sprøytebetong. Jo høyere dose, jo større fall. I dette tilfellet minimaliseres denne effekten. Oppfinnelsen tilveiebringer derfor også et sprøytet sementholdig lag på et substrat hvis

35

herding er blitt akselerert ved hjelp av en akselererende tilsetning som tidligere beskrevet heri. Tilsetningen som benyttes i oppfinnelsen har den ytterligere fordel at den er alkali-fri. En ytterligere og svært overraskende fordel er at tilsetningene som benyttes i denne oppfinnelsen virker bra med et svært bredt område av sementer, inkluderende noen som anses som "vanskelige". Dette er ikke tilfelle med konvensjonelle sprøytebetong-akseleratorer. Slike sementer inkluderer sementer med svært lavt gipsinnhold som brukes ved anvendelser under jorden, billigere sementer som inneholder opptil 5% kalk og lavklinkersementer.

Oppfinnelsen vil nå beskrives ytterligere med referanse til de etterfølgende eksempler.

15

Fremstillingseksempel 1

En blanding av de følgende materialer fremstilles ved tilsetning av bestanddelene sekvensielt til en blander:

	Aluminiumsulfat (17% Al_2O_3)	60,0 deler
20	Dietanolamin	6,5 deler
	Sepiolittmagnesiumsilikat ¹	1,5 deler
	Glyserol	0,2 deler
	Vann	31,8 deler

25 ¹ Pangel S9 fra Tolsa

Den resulterende slurry anvendes som en "standard" sammensetning i et antall av sprøytebetong-eksempler som beskrives i det etterfølgende.

30

Fremstillingseksempel 2

En blanding av de følgende materialer fremstilles ved tilsetning av bestanddelene sekvensielt til en blander:

	Vann	20 deler
35	Dietanolamin	10 deler
	Aluminiumsulfat	63 deler
	Styren-butadien-lateks ²	7 deler

² Synthomer 9523 liquid fra Synthomer Chemie

Fremstillingseksempel 3

En blanding av de følgende materialer fremstilles ved tilsetning av bestanddelene sekvensielt til en blander:

	Vann	20 deler
5	Dietanolamin	10 deler
	Aluminiumsulfat	63 deler
	Korrosjonsinhibitor ³	2 deler

³ Dodigen 95, fra Hoechst.

10

Anvendelseseksempel 1

I dette eksempel var sementen anvendt i sprøytebetongen en "vanskelig" sement av typen Cem IV med et lavt klinkerinnhold.

15

En sprøytebetongblanding fremstilles av de følgende materialer:

	Sement	400 deler
	Sand (0-5 mm)	1600 deler
20	Sand (0-15 mm)	170 deler

Blandingen blandes med vann til å gi et vann/sement (V/S) forhold på 0,4. Blandingen inneholder i tillegg 2 vekt% i forhold til sement av BNS (β -naftalensulfonat) superplastifiseringsmiddel. Den sprøytes i ulike tykkelser under anvendelse av forskjellige mengder av slurryen beskrevet i fremstillingseksempel 1 og 28 døgn trykkfasthet testes. Resultatene er vist i tabell 1.

30

Tabell 1

35

Mengde (% i forhold til sement)	6	8	10
Tykkelse (cm)	20	30	40
Trykkfasthet (28d) (N/mm ²)	42,7	42,4	45,8

Anvendelseseksempel 2

En sprøytebetongblanding fremstilles ved blanding av de følgende bestanddeler:

Sement (OPC*)	425 deler
Sand (0-8 mm)	1713 deler

5

* Vanlig Portland-sement

Vann tilsettes til å gi et V/S forhold på 0,45. Til blandingen tilsettes ytterligere 1,5 vekt% i forhold til sement av
10 BNS superplastifiseringsmiddel.

Blandingen sprøytes et antall ganger, idet det hver gang anvendes en forskjellig akselererende tilsetning og/eller mengde av tilsetning og den sprøytede betong testes for
15 sluttstyrke. De anvendte tilsetninger er:

- A: Aluminiumsulfat + trietanolamin i et vektforhold på 200:1
 B: Aluminiumsulfat + dietanolamin i et vektforhold på 10:1
 C: Aluminiumsulfat + dietanolamin i et vektforhold på 5:1
 20 D: Standard (som tidligere beskrevet heri)

Resultatene er vist i tabell 2.

Tabell 2

25

Tilsetning	A	A	B	B	C	C	D	D
Mengde ¹	7	9	9	7	7	9	7	9
Trykkfasthet ² (28d) (N/mm ²)	44,8	33,9	34,9	44,1	31,7	34,2	44,1	43,1

30

¹ Vekt% aktiv bestanddel i forhold til sement

² Som målt på sprøytebetong-kjerner.

Anvendelseseksempel 3

En sprøytebetongblanding fremstilles fra de følgende
35 materialer:

Sement (OPC) 425 deler
 Sand (0-8 mm) 1713 deler
 BNS superplastifiseringsmiddel 1,5% i forhold til sement

- 5 Det anvendte V/S forhold er 0,47. Blandingen sprøytes med to forskjellige akselererende tilsetninger, den ene standarden ifølge tidligere anvendelseseksempler (referert til som D, som i det foregående) og den andre en blanding av aluminiumsulfat, ferrisulfat og dietanolamin i et vektforhold på
- 10 9:1:1 (referert til som E). De endelige (28 døgner) trykkfaster måles som tidligere beskrevet. Resultatene er vist i tabell 3.

Tabell 3

15

Tilsetning	D	D	E	E
Mengde	7	9	7	9
Trykkfasthet (28d) (N/mm ²)	36,4	35,6	41,2	38,5

20

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for tilførsel av et lag av sementholdig blanding på et substrat,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d sprøyting av den sementholdige blanding på substratet gjennom en sprederdyse, idet der tilsettes ved dysen en akselererende tilsetning som er ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst ett alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av
10 tilsatt aluminiumhydroksyd.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori aluminiumsulfatet og alkanolaminet er blandet til å danne et enkelt additiv for tilsetning til en sementholdig blanding.
- 15 3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori tilsetningen ytterligere omfatter et stabiliseringsmiddel derfor.
4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 1-3,
20 hvori stabiliseringsmiddelet er valgt fra vandige, stabile polymerdispersjoner, foretrukket styren-butadien-latekser.
5. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 1-3, hvori stabiliseringsmiddelet er et sepiolittmagnesiumsilikat.
- 25 6. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 1-5, hvori tilsetningen ytterligere omfatter en korrosjonsinhibitor, foretrukket et kationisk kvaternært ammonium-basert material, mer foretrukket ett som inneholder kokosnøtt-
30 fettkjeder.
7. Fremgangsmåte for akselerering av herding av sprøytede sementholdige blandinger,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter til-
35 setning til en blanding ved en sprederdyse av en akselererende tilsetning som er ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst ett alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av tilsatt aluminiumhydroksyd.

8. Sprøytet sementholdig lag på et substrat,
k a r a k t e r i s e r t v e d at dets herding er blitt
akselerert ved hjelp av en akselererende tilsetning som er
ikke-kaustisk og som omfatter aluminiumsulfat og minst ett
s alkanolamin, idet aluminiumsulfatet anvendes i fravær av
tilsatt aluminiumhydroksyd.