



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 272 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 04 B 22/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6513/81

㉔ Anmeldungsdatum: 12.10.1981

㉔ Patent erteilt: 15.03.1985

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1985

㉔ Inhaber:
Sika AG, vormals Kaspar Winkler & Co., Zürich

㉔ Erfinder:
Bürge, Theodor, Geroldswil
Bodenmann, Eugen, Zürich

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

㉔ **Alkalifreier Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger sowie Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels.**

㉔ Zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zugegeben, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Alkalifreier Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger, dadurch gekennzeichnet, dass er Aluminiumhydroxid enthält.

2. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er amorphes, feinteiliges Aluminiumhydroxid mit einer Korngrösse von 0,1 bis 5 µm enthält.

3. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass er 10 bis 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid und 0-90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates enthält, wobei diese Sulfate, Nitrate und Formiate vorzugsweise in der Form der Salze mehrwertiger Kationen vorliegen.

4. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er 10-100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid, 0-90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates, und 0-30 Gew.-% wenigstens eines quellfähigen Polymers enthält.

5. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er bis zu 30 Gew.-% wenigstens einer quellfähigen Methyl-, Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylcellulose, Hydroxyäthylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Hydroxybutylmethylcellulose enthält.

6. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er mit Zementzusatzmitteln, wie Verflüssigern, Superverflüssigern und Luftporenbildnern, kombiniert ist.

7. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens einen weiteren Zusatz- und/oder Hilfsstoff enthält.

8. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers nach Anspruch 1 zugibt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man feinteiliges, amorphes Aluminiumhydroxid mit einer Korngrösse von 0,1 bis 5 µm verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger 10 bis 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid und 0-90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates enthält, wobei diese Sulfate, Nitrate und Formiate vorzugsweise in der Form von Salzen mit mehrwertigen Kationen eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger 10-100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid, 0-90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates, und 0-30 Gew.-% wenigstens eines quellfähigen Polymers enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger bis zu 30 Gew.-% wenigstens einer quellfähigen Methyl-, Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylcellulose, Hydroxyäthylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Hydroxybutylmethylcellulose zugemischt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger in Kombination mit Zementzusatzmitteln, wie Verflüssigern, Superverflüssigern und Luftporenbildnern, eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger wenigstens einen weiteren Zusatz- und/oder Hilfsstoff enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger als Pulver oder fein dispergiert in Wasser angewendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger vorgemischt in hydraulischen Bindemitteln und Zusatzstoffen zur Anwendung gelangt.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger sowie ein Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton.

Der erfindungsgemässe alkalifreie Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger ist dadurch gekennzeichnet, dass er Aluminiumhydroxid enthält.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, ist dadurch gekennzeichnet, dass man dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines erfindungsgemässen alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zugibt.

Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens liegen beispielsweise in der Herstellung vorfabrizierter Elemente und dem Beschleunigen von auf der Baustelle hergestellten Betons. Im ersten Falle kann die übliche Erhärtungsbeschleunigung durch Wärme (Elektro- oder Ölheizung oder Dampf)

verkürzt oder gar eliminiert werden. Im zweiten Falle können die Ausschaltfristen für den Beton verkürzt werden oder es kann auch bei tiefer Temperatur weiter betoniert werden.

In all diesen Fällen bringt das erfindungsgemässe Verfahren erhebliche, wirtschaftliche Vorteile. Ein besonderes Einsatzgebiet ist der Spritzmörtel und Spritzbeton.

Solche Mörtel und Betone dienen zur Herstellung von Bauwerken des Hoch- und Tiefbaues sowie für den Ausbau und die Auskleidung von unterirdischen, natürlich oder künstlich geschaffenen Hohlräumen, wie Stollen-, Tunnel- oder Bergbauten, bei welchen der Beton den statischen Erfordernissen entsprechen sowie wasserdicht sein muss. Sie dienen ebenfalls zur Konsolidierung von Baugruben, Böschungen, lockeren Felswänden etc.

Es sind bereits viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton beschleunigen: Die gebräuchlichsten sind u. a. stark alkalisch reagierende Stoffe wie Alkalihydroxide, Alkalikarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalkalichloride.

Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen treten unerwünschte Belästigungen des Verarbeiters auf. So können sol-

che Produkte die Haut sehr stark verätzen und Augenentzündungen verursachen, welche die Sehfähigkeit beeinträchtigen können. Durch Einatmen des beim Verarbeiten entstehenden Staubes können auch schädliche Auswirkungen auf die Atemwege entstehen.

Betontechnologisch gesehen, reduzieren stark alkalische Abbindebeschleuniger die Endfestigkeiten, vergrössern das Schwinden, was zu Rissbildung führen kann und deshalb die Dauerhaftigkeit eines Bauwerkes in Frage stellt.

Chloridhaltige Abbindebeschleuniger sind in der Regel auf einer Baustelle unerwünscht, weil sie sowohl an den Armierungsseilen im Beton wie auch an Baustellengeräten zur Korrosion führen können.

Im weiteren ist bekannt, dass chloridhaltige Abbindebeschleuniger die Chemikalienbeständigkeit, vor allem die Sulfatbeständigkeit des Zementes, stark reduzieren.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass völlig alkali- und chloridfreie Abbindebeschleuniger herstellbar sind, welche demzufolge die Haut und Augen nicht irritieren und die Korrosion nicht fördern.

Da die erfindungsgemässen Abbindebeschleuniger keine Alkalien enthalten, werden weder die Festigkeitsentwicklung noch das Schwinden negativ beeinflusst. Diese Abbindebeschleuniger bestehen gänzlich oder zum Teil aus feinteiligem, amorphen Aluminiumhydroxid. Durch Abmischen des amorphen Aluminiumhydroxides mit wasserlöslichen Sulfaten, Nitraten, Formiaten der Erdalkali- und Übergangsmetalle kann der abbindebeschleunigende Effekt auf Zement in nicht zu erwartendem Masse gesteigert werden. Durch diese Abmischungen kann der Anteil Aluminiumhydroxid bei gleichbleibender Abbindebeschleunigung auf unter die Hälfte reduziert werden.

Einen analogen Effekt zeigen auch die löslichen Salze von Natrium oder Kalium oder Mischsalze wie beispielsweise Alaune, Natriumaluminiumsulfat oder Kaliumaluminiumsulfat.

Zur Verminderung der Staubentwicklung beim Verwenden des erfindungsgemässen Abbindebeschleunigers können wasserquellbare Stoffe wie Methyl-Hydroxyäthyl-, Hydroxypropylcellulosen oder andere zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

Vorgehen

100 gr Portlandzement werden mit 100 gr feinem Quarzmehl (6400 mesh) trocken vermischt. Dann wird die benötigte Menge Abbindebeschleuniger und 55 cm³ Wasser zugesetzt und 30 Sekunden gemischt. An der resultierenden Mörtelmischung werden die Abbindezeiten nach VICAT gemäss SIA NORM 215 oder DIN 1164 bestimmt. Alle Resultate sind im Anhang graphisch dargestellt.

Aufgezeichnet sind jeweils die Abbindezeiten von reinem Aluminiumhydroxid, dem wasserlöslichen Salz und einer Kombination von je gleichen Gewichtszeilen der beiden.

Überraschenderweise konnte dabei jeweils eine verstärkte Abbindebeschleunigung der Kombination gefunden werden, was nicht vorauszusehen war.

Beispiele (Resultate siehe Anhang)

- Nr. 1 Einfluss von Natriumnitrat
- Nr. 2 Einfluss von Calciumnitrat
- Nr. 3 Einfluss von Kaliumaluminiumsulfat
- Nr. 4 Einfluss von Aluminiumsulfat
- Nr. 5 Einfluss von Magnesiumsulfat
- Nr. 6 Einfluss von Eisensulfat
- Nr. 7 Einfluss von Natriumsulfat
- Nr. 8 Einfluss von Kaliumsulfat
- Nr. 9 Einfluss von Natriumformiat

Aufgrund der gewünschten Abbindezeiten oder den aus der Praxis gestellten Anforderungen können nun die günstigsten Kombinationen ausgewählt werden. Die Auswahl wird ebenfalls durch die vorgesehene Arbeitsmethode bestimmt, sei es nun Transportbeton, Ortsbeton, Vorfabrikation oder Spritzbeton.

Beispiel Nr. 10

Eine Mörtelmischung aus 3 Gew. Teilen Sand und 1 Gew. Teil Portlandzement wurde unter Zusatz von 5% eines konventionellen, alkalibasierten Beschleunigers gespritzt. Zur Anwendung gelangte eine Mörtelspritzmaschine Typ ALIVA 240 mit 1 Liter Rotor. Nach 24 Stunden wurden aus dem erhärteten Spritzmörtel Bohrkerne entnommen und nach verschiedenen Zeiten die Druckfestigkeit bestimmt.

Beispiel Nr. 11

Gleicher Versuch wie Beispiel Nr. 10, aber unter Verwendung von 5% eines erfindungsgemässen, alkalifreien Abbindebeschleunigers.

Die Bestimmung der Druckfestigkeiten aus Beispiel Nr. 10 und Nr. 11 gab die folgenden Resultate in MPa (Mittelwert aus jeweils 3 Bohrkernen).

Alter des Bohrkerns	konventioneller Abbindebeschleuniger	erfindungsgemässer alkalifreier Abbindebeschleuniger
1 Tag	11,5	15,8
3 Tage	15,9	34,8
7 Tage	20,2	42,9
28 Tage	32,8	50,8
56 Tage	34,5	52,3
90 Tage	34,0	54,5
180 Tage	33,3	63,1

Der positive Einfluss des alkalifreien Abbindebeschleunigers auf die Druckfestigkeiten ist augenscheinlich.

Ein ebenso günstiger Einfluss konnte auf das Schwindverhalten festgestellt werden. Das Schwinden nach 28 Tagen war mit dem alkalifreien Abbindebeschleuniger ca. 30% kleiner.

Beispiel Nr. 12

Eine Mörtelmischung wie in Beispiel Nr. 10 beschrieben, wird in einem Falle mit einem konventionellen Abbindebeschleuniger verspritzt. Im anderen Falle wurde die gleiche Menge des erfindungsgemässen Abbindebeschleunigers eingesetzt, welchem jedoch vorgängig 10% einer Methylcellulose beigemischt wurde. Mit einem «Massometer» wurde die Staubkonzentration während dem Spritzen gemessen. Der Messort war 0,5 m hinter dem Düsenführer. Die Gesamtstaubmessung erfolgte 30 Sekunden nach Beginn des Spritzens. Die zweite Messung, bei welcher der lungengängige (Silikose bildende) Staub < 5 µ Teilchengrösse gemessen wurde, fand 2 Minuten nach der ersten Messung statt.

Zusatzmittel	Staubkonzentration in mg/m ³ Luft	
	Gesamtstaub	Teilchen < 5 µ
vor dem Spritzen	0,06	—
ohne	17,5	8,9
konventioneller Abbindebeschleuniger	17,7	8,4
erfindungsgemässer Abbindebeschleuniger	3,8	2,6

Der zulässige Grenzwert MAK von 8 mgr/m³ Luft wird mit dem erfindungsgemässen Zusatzmittel deutlich unterschritten.

Beim erfindungsgemässen Verfahren wird ein Abbindebeschleuniger aus 10–100% amorphen Aluminiumhydroxid und 0–90% eines wasserlöslichen Sulfates, Nitrates oder

Formiates und 0–50% eines quellbaren Polymers in einer Menge von 0,1–10% bezogen auf das Gewicht des Zementes eingesetzt.

Selbstverständlich können diese Zusatzmittel auch vorgemischt mit hydraulischem Bindemittel und Zuschlagstoffen in sog. Fertigmörtel eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

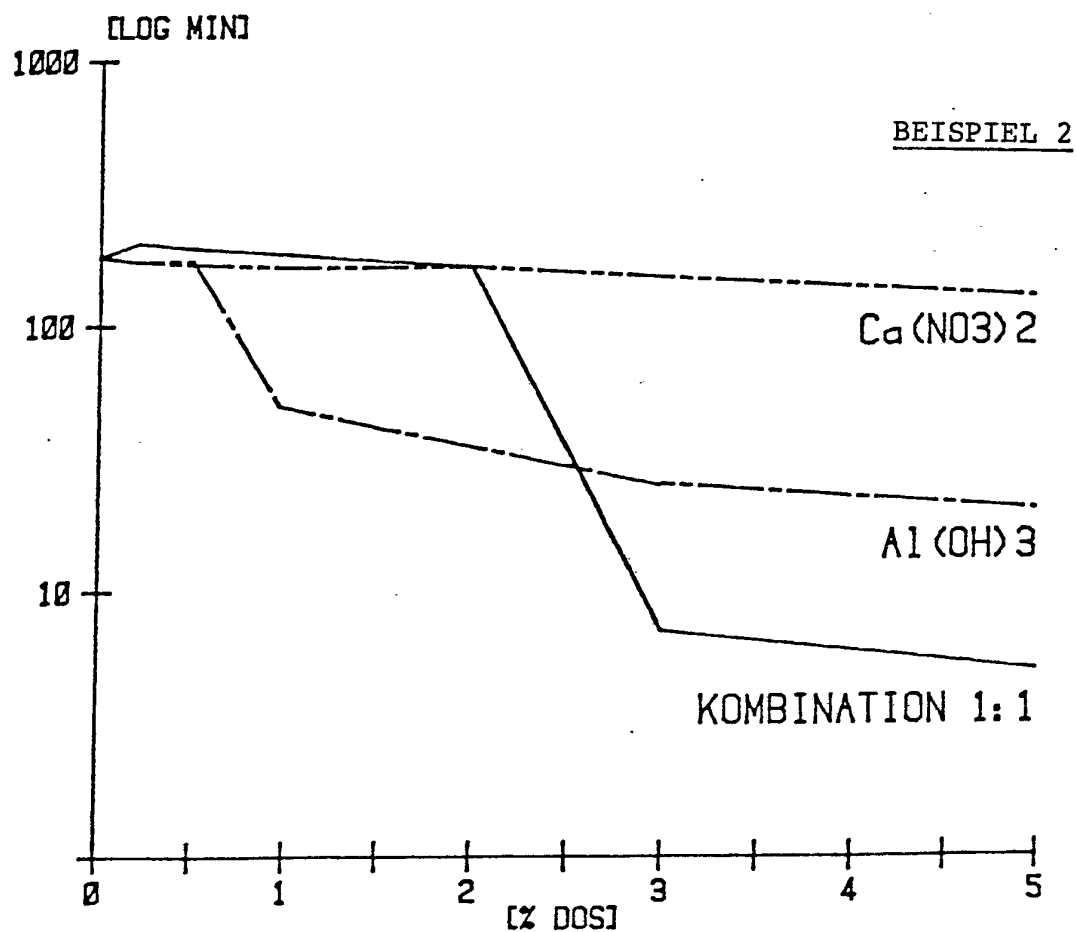
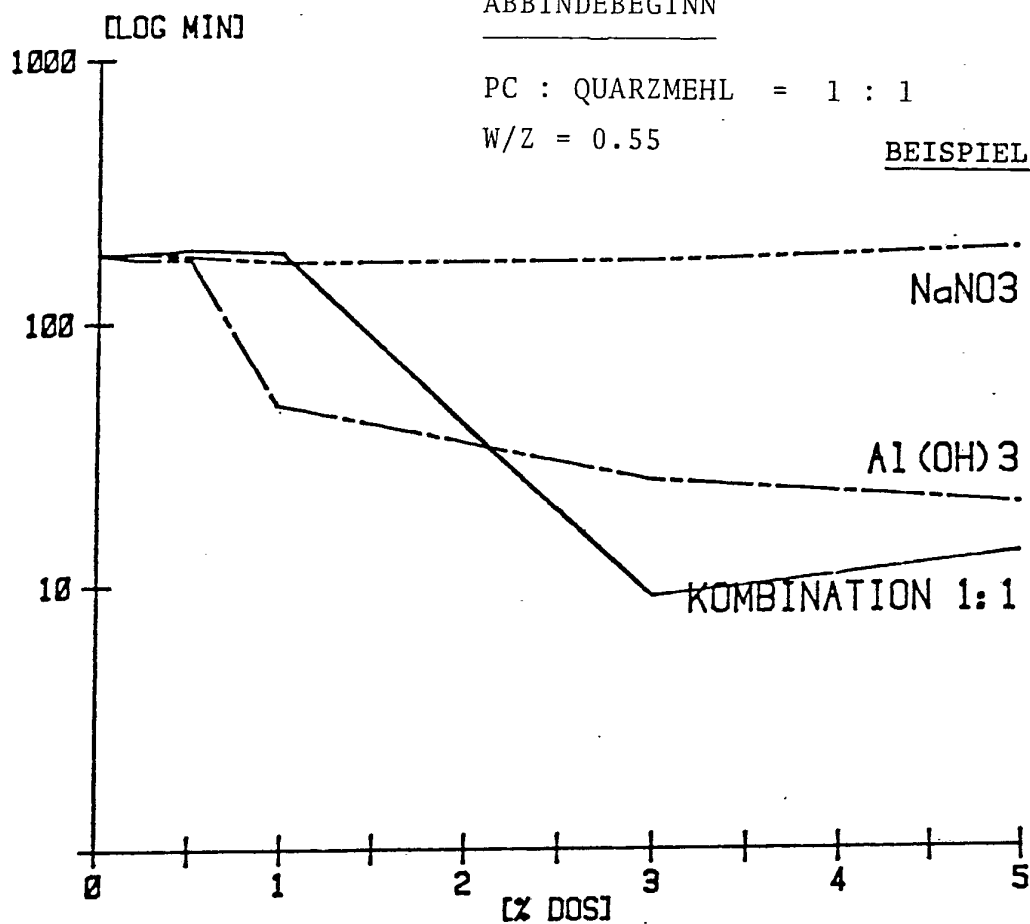
60

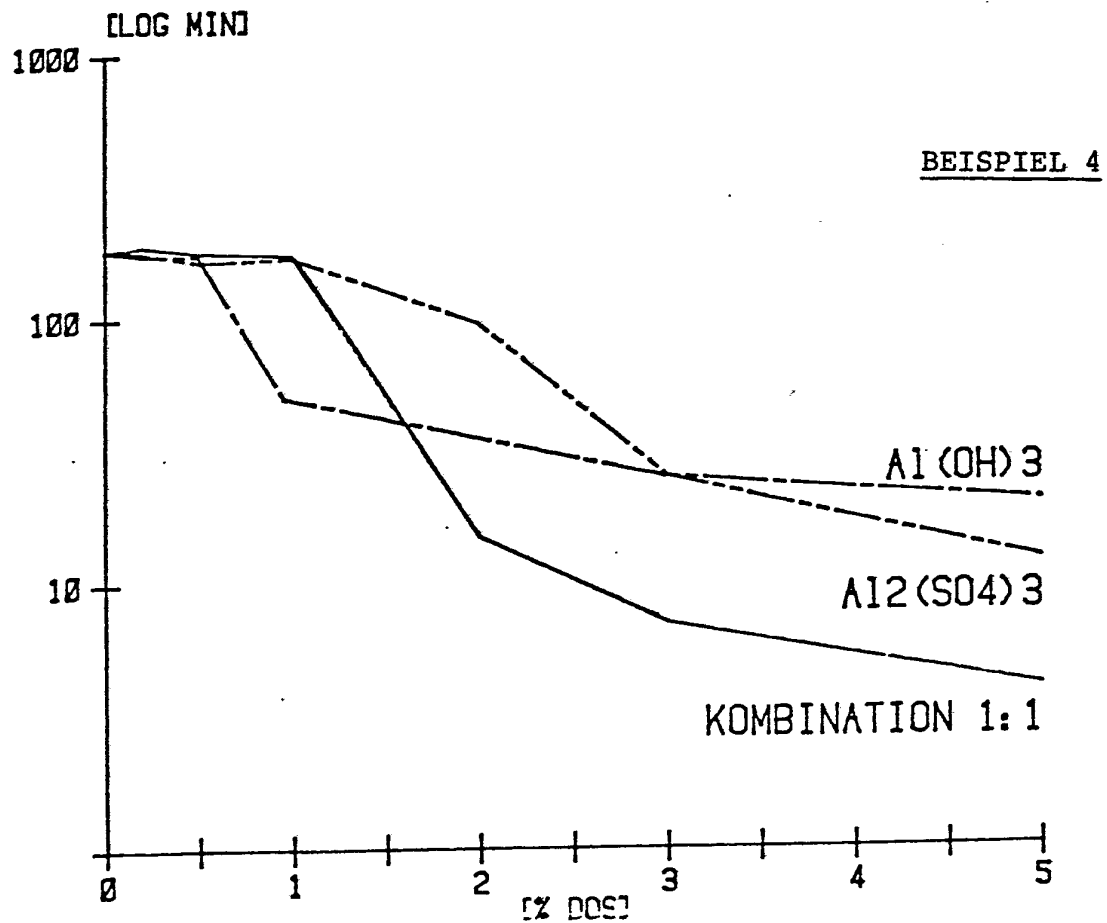
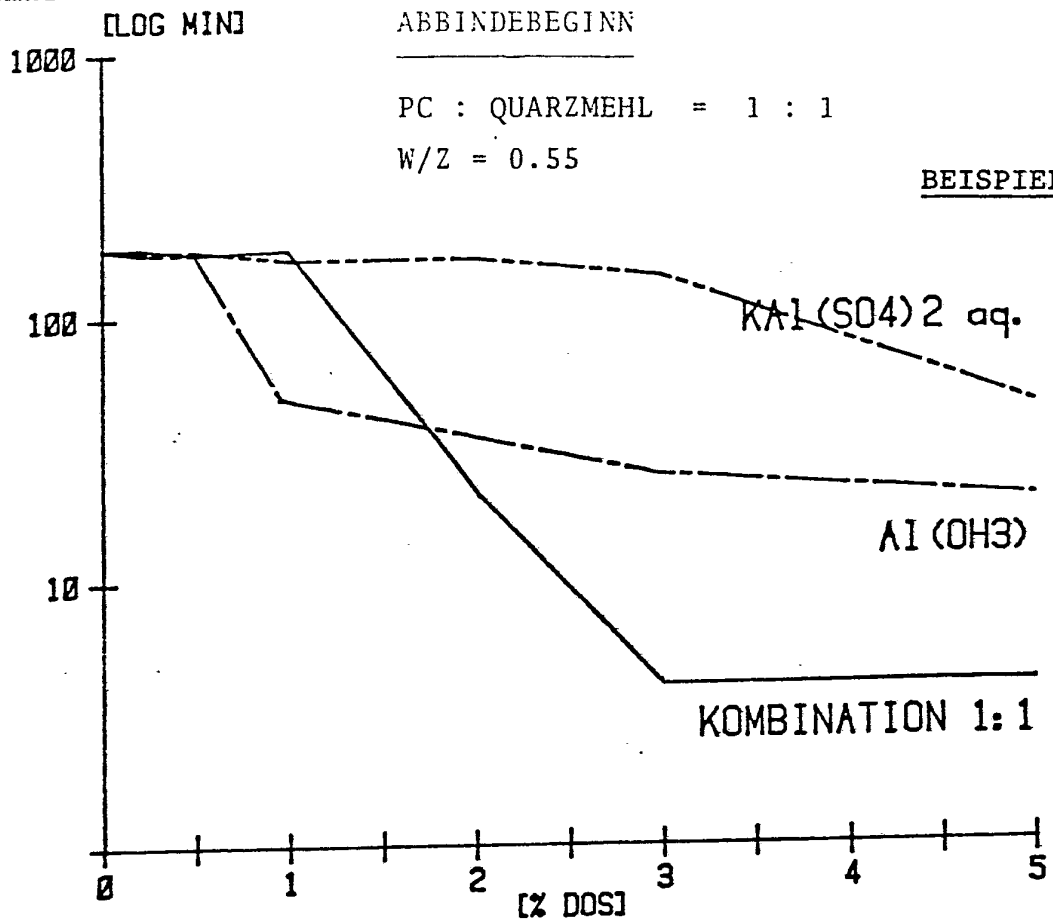
65

ABBINDEBEGINN

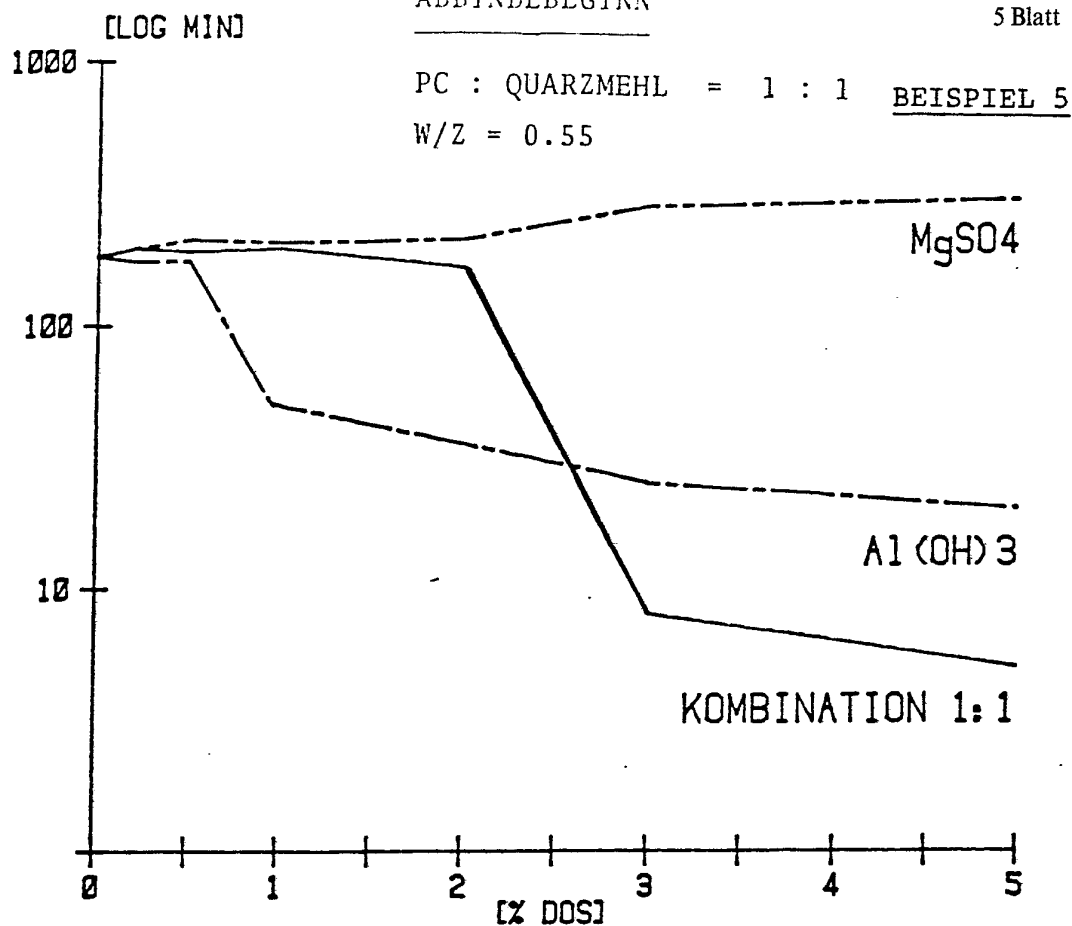
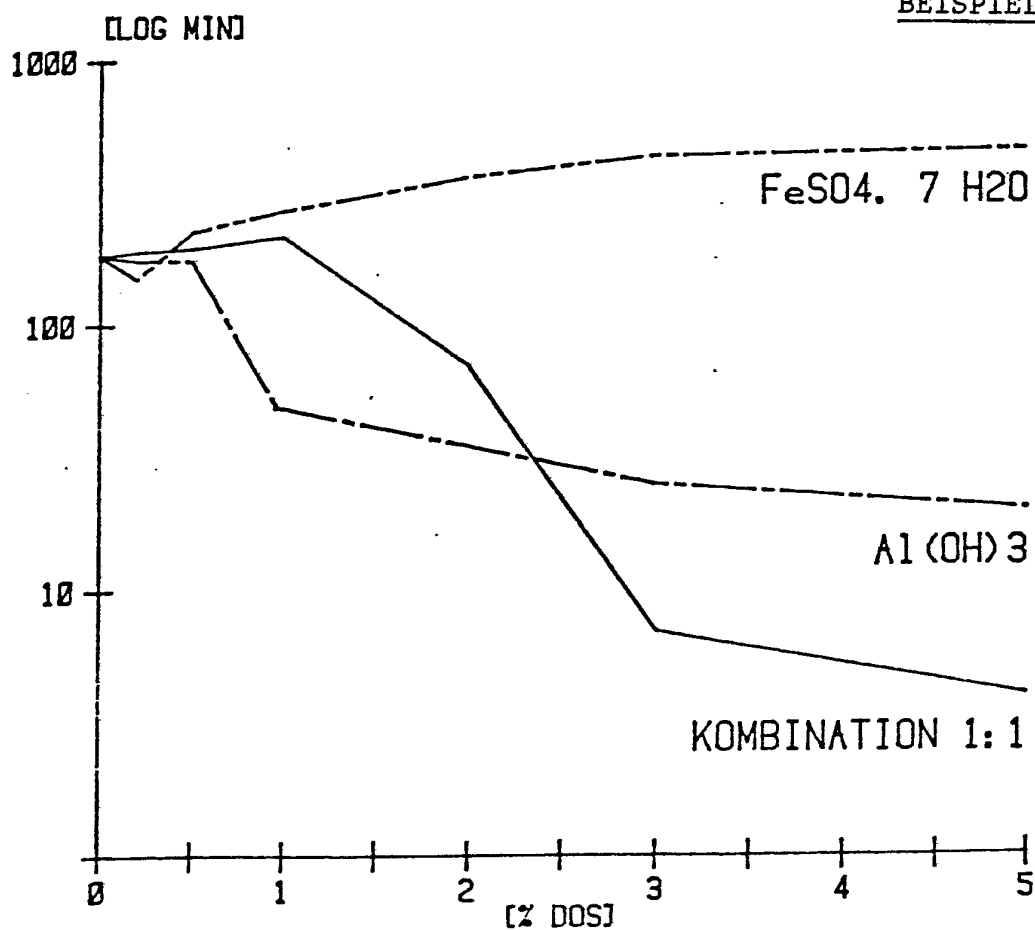
PC : QUARZMEHL = 1 : 1

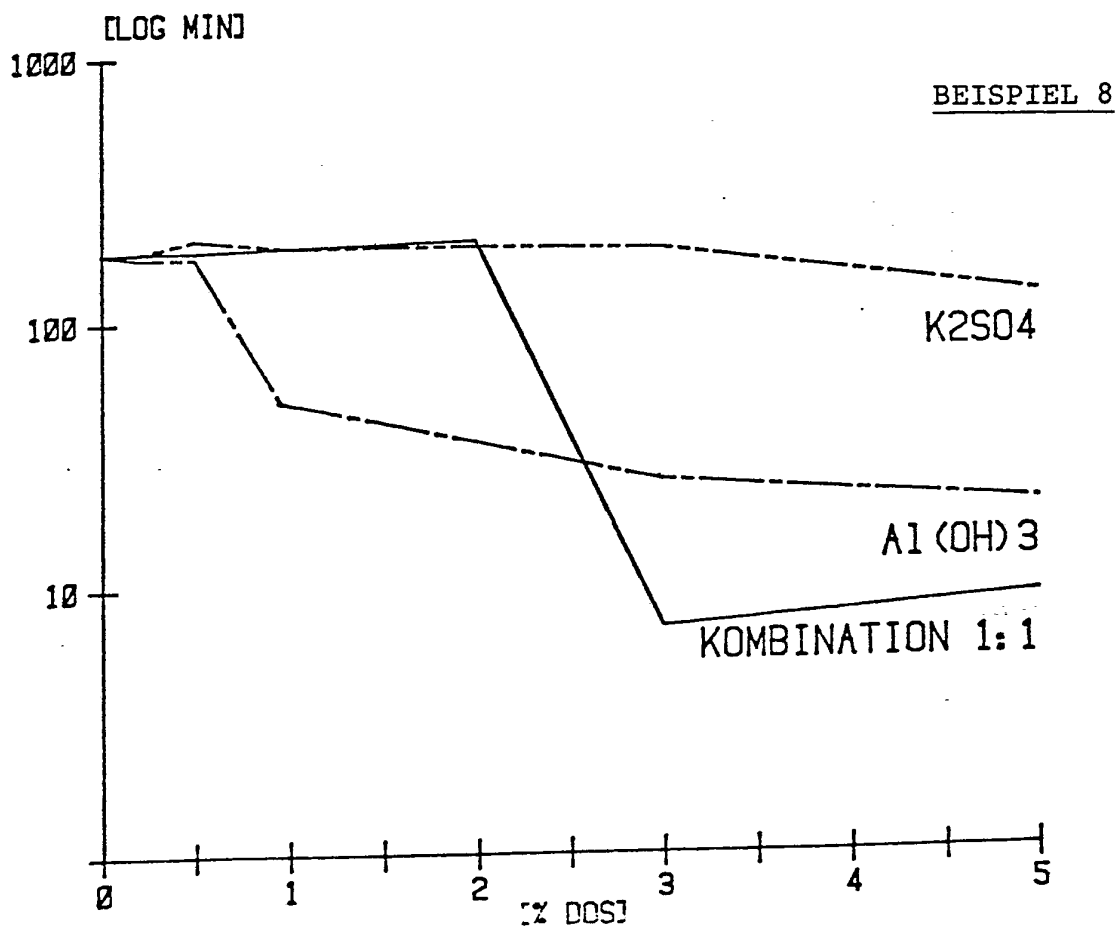
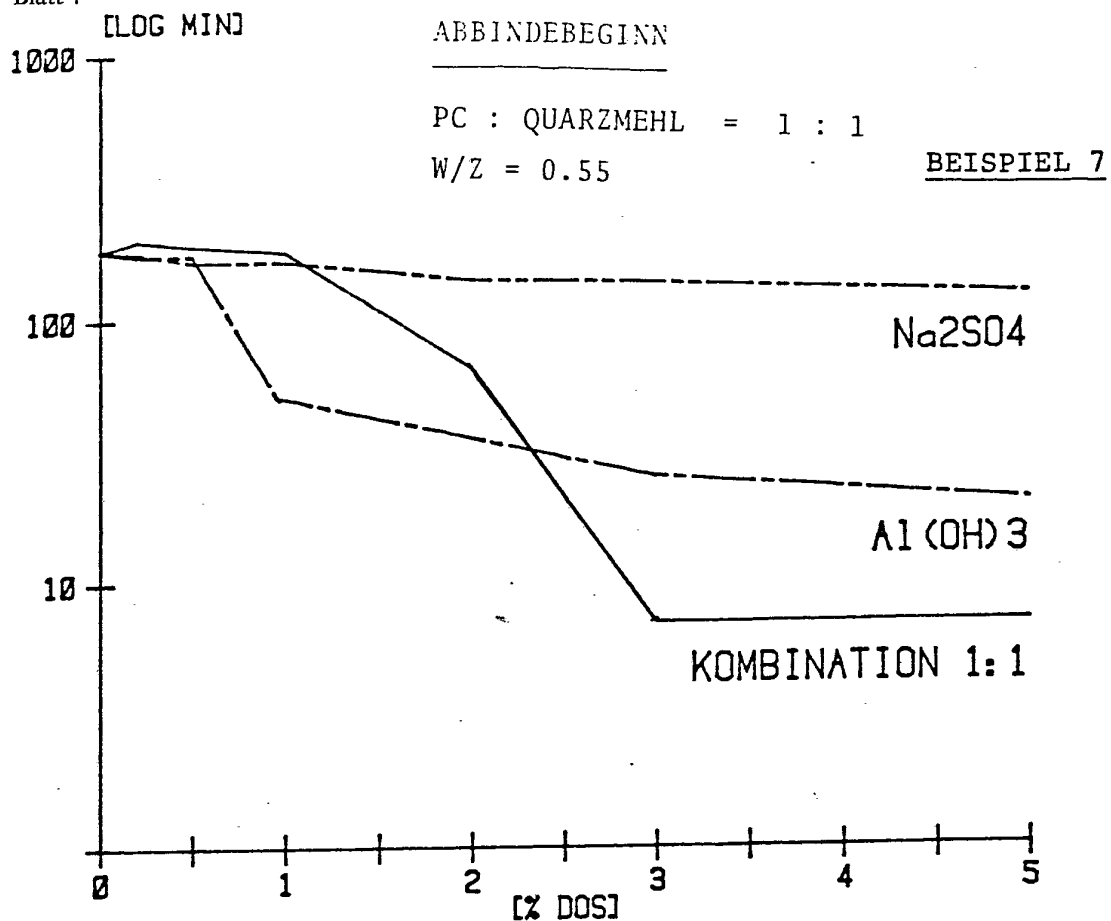
W/Z = 0.55

BEISPIEL 1



ABBINDEBEGINN

BEISPIEL 6



ABBINDEBEGINN

PC : QUARZMEHL = 1:1

W/Z = 0.55

BEISPIEL 9

