



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **390 609 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3324/82

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 41/67**

(22) Anmeldetag: 6. 9.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1989

(45) Ausgabetag: 11. 6.1990

(30) Priorität:

18. 8.1982 DE 3230638 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 345718 DE-OS2923586 DE-OS2601550 SU-PS 916498
SU-PS 878757 SU-PS 677931 SU-PS 411060 JP-OS54/12313
JP-OS55/90487 JP-OS53/17628 JP-OS52/54720

(73) Patentinhaber:

CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM RUDOLF A.OETKER
D-6501 BUDENHEIM/RHEIN (DE).

(54) NACHBEHANDLUNGSMITTEL ZUR VERHINDERUNG VON AUSBLÜHUNGEN BEI ZEMENTERZEUGNISSEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen, die gegebenenfalls Farb-, Füll- oder Gerüststoffe auf anorganischer und/oder organischer Basis enthalten und die gegebenenfalls mit einer Farbschicht, die auch zementgebunden sein kann, versehen sind.

Erfindungsgemäß handelt es sich beim Nachbehandlungsmittel um eine wässrige Phosphatlösung, die Phosphatsalze von I- und/oder II und/oder III-wertigen Metallen enthält und die eine Absättigung von 0,2 zu 1,0 bis 1,5 zu 1,0, insbesondere von 0,5 zu 1,0 bis 1,0 zu 1,0, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure, hat.

In einer Ausgestaltung ist die wässrige Phosphatlösung eine Zinkphosphatlösung.

AT 390 609 B

Die Erfindung betrifft ein Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen, die gegebenenfalls Farb-, Füll- oder Gerüststoffe auf anorganischer und/oder organischer Basis enthalten und die gegebenenfalls mit einer Farbschicht, die auch zementgebunden sein kann, versehen sind.

5 Aus der AT-PS 345 718 ist eine Nachbehandlung poröser Materialien bekannt, durch die die mechanischen Eigenschaften der Materialien verbessert, deren Porosität verringert und deren Wasserfestigkeit erhöht werden soll. Dazu wird das Material mit polymerisierbaren Verbindungen, z. B. monomerem Styrol oder Methacrylat imprägniert und diese Verbindungen innerhalb der Poren des Materials polymerisiert. Um die Verdampfungsverluste an leichtflüchtigem polymerisierbarem Material herabzusetzen, werden die imprägnierten porösen Materialien in konzentrierte Lösungen von Kalziumchlorid oder Ammoniumphosphat eingetaucht oder
10 mit solchen Lösungen überzogen. Die Verringerung der Porosität bringt zwangsläufig auch eine Verringerung der Ausblühneigung mit sich.

Auch der DE-OS 2 601 550 ist ein Verfahren zur Erzeugung glasurähnlicher glänzender Überzüge auf keramischen Materialien, beispielsweise Fliesen, bekannt. Die Überzüge werden durch Aufbringen von Lösungen reaktionsfähiger Phosphate auf die Oberfläche der keramischen Materialien erhalten. Beim anschließenden
15 zwangsweise vorgesehenen Brennvorgang schmelzen die aufgetragenen Phosphatsalze, reagieren mit dem Scherbenmaterial und bilden dadurch glasurähnliche dekorative Oberflächen. Das Problem, Ausblühungen auf Zementerzeugnissen zu verhindern, wird von dieser Druckschrift nicht berührt.

Aus den SU-PS 677 931, 878 757, 916 498 und 411 060 ist die Behandlung von Asbestzementplatten oder poröser Baustoffe, wie Beton, zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von aufzubringenden Beschichtungen bzw. zur Verbesserung der Wasser-Frost-Korrosions- und Tragfestigkeit, insbesondere in
20 aggressiver Umgebung bekannt, verschiedene Triammoniumphosphat- oder Aluminiumsulfatlösungen, aber auch phosphorsaure Lösungen von Pyritschlacke bzw. polymerisierbaren Monomeren, kombiniert mit Wasser und Phosphaten, zu erreichen.

Aus der JP-OS 54/123130 ist es bekannt, freies Kalziumhydroxid im abgeordneten glasfaserverstärkten Beton durch Behandlung mit wässrigen Lösungen von Metallsalzen zu neutralisieren, um dadurch die Glasfasern vor Korrosion zu schützen. Das Ausblühungsphänomen wird von dieser Druckschrift nicht berührt.

In der JP-OS 55/90487 wird eine Methode beschrieben, die Oberfläche eines Betongegenstandes mit einer phosphorsäuren Aluminium- und/oder Magnesiumphosphatlösung zu behandeln, bevor eine Anstrichmasse aufgebracht wird. Ziel ist es, freies Alkali dadurch zu neutralisieren bzw. zu binden und die Anstrichmasse so vor
30 dem Alkaliangriff zu schützen. Auch diese Druckschrift betrifft keine Ausblühungen.

In der JP-OS 52/54720 werden Oberflächenbeschichtungen silikatischer Natur für Asbestzementplatten beschrieben, wobei als Härter für die wasserlöslichen Silikate kondensiertes Aluminiumphosphat verwendet wird. Das Ziel dieser Beschichtung ist die Verbesserung der Wasser- und Chemikalienbeständigkeit der Asbestzementplatten.

35 In der JP-OS 53/17628 wird eine selbsthärtende Beschichtungsmasse auf der Basis des Kalziumaluminat-Trisulfhydrates beschrieben, der wässrige Lösungen von Metallchloriden, -boraten oder -phosphaten zur Verbesserung der Oberflächenhärte beigegeben werden. Auch die beiden letztgenannten Druckschriften betreffen nicht die Verhinderung von Ausblühungen von Zementerzeugnissen.

Schließlich ist aus der DE-OS 2 923 586 die Herstellung keramischer Faserkörper aus beispielsweise
40 Aluminiumsilikatfasern, Steinwolle oder Glasfasern bekannt, wobei als feuerfeste Bindemittel für die Fasern Monoaluminiumphosphat verwendet wird. Diese Druckschrift hat auch nichts mit Ausblühungen zu tun.

Die genannten Ausblühungen sind Ausscheidungen an der Oberfläche von Zementerzeugnissen, die dadurch entstehen, daß aus den Poren des Zementsteines Salzlösungen an die Oberfläche gelangen und nach Verdunsten des Wassers die Salze als Belag zurückbleiben.

45 Abgebundene Zementerzeugnisse enthalten zusammenhängende Kapillarporen, die sich mit Wasser füllen können, in denen die löslichen Stoffe des Zements gelöst werden. In der Hauptsache handelt es sich bei diesem Porenwasser um gesättigte Lösungen von Calciumhydroxid mit Anteilen an gelöstem Gips und verschiedenen Alkalisalzen. Diese relativ konzentrierten Lösungen wandern in Richtung Zementoberfläche und hinterlassen nach dem Trocknen einen weißen Belag. Eine weitere Möglichkeit für das Entstehen von Ausblühungen auf
50 Zementerzeugnissen ist die Reaktion von Calciumhydroxid mit der Kohlensäure der Luft zu unlöslichem Calciumkarbonat.

Während Ausblühungen an Betonflächen, wo keine oder nur geringe Anforderungen an das optische Aussehen gestellt werden, vernachlässigt werden können, stellen sie bei Sichtbetonflächen und insbesondere, wenn es sich um pigmentierte, das heißt eingefärbte Oberflächen handelt, ein besonderes und ungelöstes Problem dar, wenn es
55 darum geht, die Wasserdampfdurchlässigkeit des Systems zu erhalten.

Es sind zwar kunstharzgebundene oder auch wasserglasgebundene Beschichtungen für Betonerzeugnisse bekannt, solche anstrichähnlichen Systeme verhindern die Ausblühungen aber dadurch, daß sie einen wasserdichten Überzug auf dem Zementerzeugnis ergeben und auf diese Weise den Zutritt von Feuchtigkeit zu den Poren verhindern. Es sind auch viele Versuche unternommen worden, die Ausblühungen an Zementerzeugnissen
60 durch chemische Zusatzstoffe zum eigentlichen Zementgemisch oder durch chemische Behandlung der Oberfläche von Zementerzeugnissen zu verhindern, aber alle diese Vorschläge haben letzten Endes nicht zum gewünschten Erfolg geführt, weil sie nicht imstande sind ohne schwerwiegende Beeinflussung der chemischen und

physikalischen Eigenschaften der Zementerzeugnisse bei Wahrung der Wasserdampfdurchlässigkeit des Systems und einfacher Handhabung in der industriellen Praxis Ausblühungen zu verhindern.

Die DE-PS 849 225 beschreibt beispielsweise die Herstellung eines Überzugs zur Verhinderung von Ausblühungen an Zementerzeugnissen der dadurch entsteht, daß auf die Oberfläche der Gegenstände ein Gas insbesondere Siliciumtetrafluorid evtl. in Verbindung mit Fluorwasserstoff einwirkt. In der DE-PS 10 08 640 wird ein Verfahren zur Verhinderung von Ausblühungen beschrieben, insbesondere zur Verhinderung von Sulfatausblühungen das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Baumaterial mit aktivem Aluminiumhydroxid oder Stoffen, die aktives Aluminiumhydroxid enthalten, behandelt wird. In der DE-PS 10 11 347 wird ein Verfahren zur Verhütung von Kalkausblühungen an der Oberfläche von Asbestzementplatten dadurch gekennzeichnet, daß dem Plattengrundstoff Kieselsäure in kolloidaler Form zugeführt wird oder die Oberfläche der frischen Rohplatten vor der Weiterverarbeitung mit Kieselsäure in kolloidaler Form behandelt wird. In der DE-PS 10 19 241 wird ein Verfahren zum Erzeugen einer farbbeständigen und ausblühfesten Engobe auf Asbestzementprodukten, insbesondere Asbestzementplatten dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Asbestzementproduktes mit einer Lösung von Chromsalzen und Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß als saure Bestandteile Lösungen von Chromsesquichlorid und Calciumsilicofluorid verwendet werden. Die DE-AS 10 70 538 beschreibt ein Verfahren, wonach Betonzeugnisse durch Zusatz von Alkalipolysiloxanpulvern wasserabweisend ausgerüstet werden. In die gleiche Richtung geht die DE-PS 20 29 446, in der ein Verfahren zum Imprägnieren von Mauerwerk, Beton und Putz mit Silanen beschrieben wird. In der DE-OS 21 08 856 wird ein Mittel zur Verhinderung von Bauschäden durch Sulfatausblühungen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Bariumoxid zugesetzt wird. In der DE-OS 21 64 256 wird ein Verfahren zur Verhinderung von Ausblühungen auf Betondachziegeln beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oberflächen mit pigmentierten Kunststoffdispersionen auf Polyvinylacetat-Basis beschichtet werden. In der DE-OS 25 58 184 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Betonoberflächen dadurch wasserabweisend gemacht werden, daß Organosiliciumverbindungen mit Hilfsstoffen aufgebracht werden.

In der DE-PS 26 02 365 wird ein Verfahren zum Beschichten von vorgeformten Bauteilen mit glasurartigen silikat- und/oder phosphathaltigen Überzügen beschrieben, wobei mit Pasten für die Beschichtung gearbeitet wird, die Alkalisilikate beispielsweise Natriumsilikate in wäßriger Lösung (Wasserglas), Metalloxide wie z. B. ZnO , MgO , PbO , CaO , B_2O_3 , Al_2O_3 einzeln oder in beliebiger Kombination enthalten kann und wobei der Gehalt an SiO_2 zwischen 42 und 63 Mol % und für Na_2O zwischen 11 und 27 Mol % liegen kann und wobei auch oxidhaltige Verbindungen wie z. B. Karbonate oder Phosphate für den notwendigen Metalloxyd Gehalt der Paste herangezogen werden können.

Ferner wird darauf hingewiesen, daß diese Paste Pigmente beispielsweise Titandioxid, Eisenoxide usw. enthalten kann. Bei diesen erwähnten Pasten handelt es sich immer um stark alkalische Einstellungen. Bei Anwesenheit von 2- oder 3-wertigen Metallionen liegen dabei zugesetzte Phosphate immer in Form unlöslicher tertiärer Phosphate vor, die keine Möglichkeit offenlassen, daß Phosphate in löslicher Form in die Kapillarporen der Zementmasse eindringen. Dies umso mehr, als die aufgetragenen Wasserglas-Pasten in Autoklaven bei so hohen Temperaturen behandelt werden, die eine absolute Blockierung der evtl. zugesetzten Phosphate durch Reaktion in der Paste zusätzlich fördern. Obwohl auf die Verhinderung von Ausblühungen in der erwähnten DE-PS 26 02 365 überhaupt nicht hingewiesen wird und dies auch nicht im Sinne dieser Patentschrift liegen kann, besteht auch von den technischen Voraussetzungen der Reaktionsbedingungen nicht die Möglichkeit, daß lösliche Phosphatsalze in die Kapillarporen der Zementteile eindringen können, um Ausblühungen zu verhindern.

Es ist das objektive Ziel der Erfindung, ausgehend vom obengenannten Stand der Technik, die Ausblühungen bei Zementerzeugnissen vollständig und dauerhaft zu verhindern, ohne die Wasserdampfdurchlässigkeit des Systems zu verändern, wenn das erfindungsgemäße Nachbehandlungsmittel unmittelbar vor oder nach dem Erstarren des Zementkörpers auf die Oberfläche des Zementerzeugnisses aufgebracht wird.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem Nachbehandlungsmittel um eine wässrige Phosphatlösung, die Phosphatsalze von I- und/oder II- und/oder III-wertigen Metallen enthält und die eine Absättigung von 0,2 zu 1,0 bis 1,5 zu 1,0, insbesondere von 0,5 zu 1,0 bis 1,0 zu 1,0, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure, hat.

Die Wirkung dieses Nachbehandlungsmittels ist aus dem Stand der Technik nicht ableitbar und kommt für den Fachmann völlig überraschend.

In einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß als wässrige Phosphatlösung eine Zinkphosphatlösung eingesetzt wird. Durch diese Maßnahme wird, auch für den Fachmann überraschend, nicht nur die Bildung von Ausblühungen verhindert, sondern auch die Abbindeigenschaften des Zementes bleiben unbeeinflusst. Normalerweise wirken Zinksalze - damit auch Zinkphosphate - sehr stark abbindeverzögernd. Eine Beeinflussung der Abbindeigenschaften des Zementes würde aber eine beträchtliche Oberflächenempfindlichkeit während der Produktion hervorrufen und ist daher unerwünscht.

Bevorzugt enthält die wässrige Lösung des Nachbehandlungsmittels einen Phosphatmaterialgehalt von 2 - 25 Gew.%, vorzugsweise 5 - 10 Gew.%. In diesem Bereich ist eine gleichzeitig sichere und doch ökonomische Verwendung des Phosphatmaterials gewährleistet.

Es ist selbstverständlich möglich, daß den wässrigen Phosphatlösungen andere organische und/oder

anorganische Hilfsstoffe, wie Komplexbildner, Dispergiermittel, Farbgeber und oberflächenaktive Substanzen zugegeben werden.

Durch diese Maßnahme ist es möglich, auf weitere Oberflächenbehandlungen des Zementerzeugnisses zu verzichten.

- 5 Die Zementerzeugnisse können dabei neben dem eigentlichen Bindemittel Zement, Füllstoffe auf anorganischer oder organischer Basis enthalten, die den Zweck haben, dem Erzeugnis besondere Festigkeitseigenschaften zu verleihen wie z. B. Schotterkörnung, Asbestfasern, Kunststofffasern usw. Die Wirkung der genannten Phosphatlösungen bezüglich der Verhinderung von Ausblühungen besteht in der Bildung unlöslicher Phosphate in den Kapillarporen des Zementkörpers, die eine chemisch wirksame Sperrschicht gegenüber dem Transport löslicher Ionen bilden, die zu den bekannten Ausblühungen führen. Besonders gute Ergebnisse wurden mit solchen Metallsalzlösungen erhalten, die neben dem primären Metallphosphat noch eine gewisse Menge freier Phosphorsäure enthalten. Ein besonderes Wirksamkeitsdepot beim Aufbringen von wässrigen Lösungen primärer Metallphosphate kann dadurch erzeugt werden, daß die erfindungsgemäßen primären wässrigen Phosphatlösungen der II- und III-wertigen Phosphatsalze in den Kapillarporen in die entsprechenden sekundären und tertiären Phosphate unter Freisetzung der äquivalenten Mengen Phosphorsäure umgelagert werden, die wiederum weiterreagieren kann.

- 20 Vom Standpunkt der Phosphatchemie aus betrachtet, ist es deshalb von Bedeutung, daß die wässrigen Phosphatlösungen eine Absättigung von 0,2 bis 1,0 bis 1,5 zu 1,0, insbesondere von 0,5 zu 1,0 bis 1,0 zu 1,0, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure haben. Die durchgeführten Versuche und Langzeitüberprüfungen haben erbracht, daß mit besonderem Vorteil und ausgezeichneten Ergebnissen eine wässrige primäre Zinkphosphatlösung geeignet ist. Auch der Einsatz von primären Phosphatlösungen wie beispielsweise Ammoniumphosphaten bzw. Aluminiumphosphaten allein oder in Verbindung mit Zinkphosphaten bringt Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik hervor.

- 25 Die Arbeitsweise und Wirksamkeit der beanspruchten Hilfsmittel soll durch die folgenden Beispiele im Detail erhärtet werden:

Beispiel 1

- 30 Aus handelsüblichem Portlandzement PZ 45 und Kies (1:4) wurde mit Wasser (Zement:Wasser = 1:0,665) eine Betonmischung hergestellt und diese Mischung nach einer Mischzeit von 5 min. in Formen eingefüllt (Schichtdicke 6 - 7 cm). Danach wurden diese Platten mit einer eingefärbten Zementmischung, bestehend aus 60 % Portlandzement PZ 45 und 40 % Mangandioxid bepudert. Die Auftragsmenge an Zement/Pigmentmischung betrug 1.500 g/m². Nach dem Bepudern wurden die Formen gestapelt und 15 h lang bei 60 °C ausgehärtet.

- 35 Nach dem Aushärten wurden die Platten ausgeformt und die gefärbte Oberfläche mit einer 10%igen Lösung von prim. Zinkorthophosphat und Phosphorsäure besprüht. Die Lösung enthielt 3 % ZnO und 7 % P₂O₅ und die Auftragsmenge lag bei 15 g Wirkstoff/m². Nach dem Antrocknen erfolgte eine 28tägige Lagerung bei Raumtemperatur.

- Die Platten wurden danach auf einem Bewitterungsstand mit einer Neigung von 30° gegen Norden ausgelegt und 23 Wochen lang der Witterung ausgesetzt. Nach dieser Zeit erfolgte die Beurteilung im Vergleich zu solchen Platten, die auf die gleiche Weise hergestellt, aber nicht mit Metallphosphaten behandelt wurden.

- 40 Während die unbehandelten Platten mit einem unregelmäßigen, grauweißen Belag überzogen waren, konnten an den mit übersaurem Zinkphosphat behandelten Platten keinerlei Ausblühungen festgestellt werden.

Beispiel 2

- 45 Auf die gleiche Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben, wurden Betonplatten gegossen und mit einer eingefärbten Zementschicht überzogen. Unmittelbar nach dem Bepudern der frischen Betonoberfläche mit der pigmentierten Zementmischung wurden die Platten mit einer übersauren 8%igen Zinkphosphatlösung mit 5,6 % P₂O₅ und 2,4 % ZnO in der Lösung besprüht. Die aufgepuderte pigmentierte Zementschicht wurde dabei völlig von der Lösung durchnäßt. Es wurden dabei 12 g Wirkstoff/m² Plattenoberfläche benötigt.

- 50 Die Platten wurden danach wie beschrieben ausgehärtet, ausgeformt und 28 Tage gelagert ehe sie der Bewitterung ausgesetzt wurden.

Nach 23wöchiger Bewitterung zeigten die Platten keinerlei erkennbare Ausblühungen.

Beispiel 3

- 55 Die Schalung für eine Sichtbetonfläche wurde mit einer über den Fertigbetonhandel bezogenen Fertigbetonmischung BN 150 in der Konsistenz K 3 gefüllt und durch Vibration verdichtet. Nach 2 Tagen wurde die Sichtbetonfläche ausgeschalt und danach wurde die Fläche mit einer 20%igen phosphorsauren Ammoniumphosphatlösung, die 14 % P₂O₅ und 3 % NH₃ in der Lösung enthielt, behandelt. Insgesamt wurden je m² Sichtbetonfläche etwa 30 g Wirkstoff in Form obengenannter Lösung aufgetragen.

- 60 Nach 6 Monaten, vom Zeitpunkt des Ausschalens an gerechnet, war die Sichtbetonfläche ohne erkennbare Ausblühungen, während unbehandelte Betonflächen an dem gleichen Bauwerk deutliche Ausblühungen zeigten.

Beispiel 4

Es wurde eine trockene Betonmischung hergestellt aus 18 % Portlandzement PZ 45 F, 72 % Sand und 10 % Eisenoxidrot. Nach Zugabe von Wasser (Wasserzementwert 0,50) und homogenem Vermischen wurden aus der Mischung Betondachsteine gepreßt und wie üblich abbinden lassen. Unmittelbar nach dem Ausformen wurden die Dachsteine in eine 5%ige Lösung von übersaurem Monoaluminiumphosphat, mit einem Gehalt von 4 % P_2O_5 und 0,9 % Al_2O_3 in der Lösung, getaucht. Die Wirkstoffaufnahme betrug etwa 20 g/m² Oberfläche. Die Dachsteine wurden danach wie üblich 23 Tage bis zur völligen Erhärtung gelagert und dann der Bewitterung ausgesetzt. Nach 6 Monaten waren die Dachsteine völlig ohne Ausblühungen.

Beispiel 5

Eine wäßrige Suspension von Portlandzement PZ 35 und Asbestfasern wurde kontinuierlich über ein sogenanntes Siebband nach Art der Papier- bzw. Pappenherstellung entwässert, wobei ein zusammenhängendes Asbestzementvlies erhalten wurde. Hinter der Saugzone wurde dieses Vlies kontinuierlich mit einer pulverförmigen Mischung aus 80 % Portlandzement, 10 % Asbestmehl und 10 % Mangandioxid beschichtet und sofort nach der Beschichtung mit einer 8%igen Lösung von übersaurem Zinkphosphat besprüht. Die Menge an Beschichtungsmasse betrug 1.200 g/m² und die Wirkstoffmenge an Zinkphosphat lag bei 15 g/m², wobei die Lösung 5,6 % P_2O_5 und 2,4 % ZnO enthielt.

Nach der Behandlung wurde das Vlies in gleichmäßigen Abständen abgeschnitten und die einzelnen Abschnitte wurden zwischen Metallblechen stapelweise zusammengepreßt. Nach der Erhärtung wurden die Asbestzementplatten entstapelt und bis zur endgültigen Aushärtung wie üblich gelagert.

Die Platten wurden dann auf dem Bewitterungsstand ausgelegt und nach einer Zeitspanne von 12 Monaten beurteilt. Während unbehandelte Platten eine hellgraue, fleckige Oberfläche aufwiesen, waren die mit Zinkphosphat behandelten Platten gleichfarbig schwarz und frei von jeglichen Ausblühungen.

Beispiel 6

Es wurden auf die gleiche Weise, wie unter Beispiel 5 beschrieben, Asbestzementplatten mit pigmentierter Oberfläche hergestellt, jedoch wurden die Platten nach dem Auftragen der Beschichtungsmasse nicht besprüht, sondern direkt zwischen Blechplatten zur Aushärtung gestapelt.

Nach der Erhärtung des Zements wurden die Asbestzementplatten entstapelt und dabei wurde die beschichtete Oberfläche mit der gleichen Menge und Konzentration an übersaurer Zinkphosphatlösung besprüht, ehe die Platten zur endgültigen Erhärtung gelagert wurden.

Auch dann, wenn die Behandlung mit Zinkphosphatlösung erst nach der Erhärtung des Zements aufgebracht wurde, zeigten die der Witterung ausgesetzten Platten auch nach 12 Monaten keinerlei Ausblühungen.

Beispiel 7

Auf die gleiche Art und Weise wie bei Beispiel 5 beschrieben, wurden aus einer Suspension von Portlandzement und Polyesterfasern, faserverstärkte Platten hergestellt. Dabei wurde wie bei Beispiel 5 das feuchte mit der Beschichtungsmasse aus Zement, Pigment und Kunststofffasern überzogene Vlies vor dem Einstapeln zwischen die Bleche, mit einer 5%igen Lösung von übersaurem Aluminiumphosphat mit 4 % P_2O_5

und 0,9 % Al_2O_3 in der Lösung, in einer Menge von 20 g Wirkstoff/m² Oberfläche besprüht. Die Platten wurden danach gepreßt und aushärten lassen. Nach der Erhärtung wurden die Platten entstapelt, d. h. zwischen den Blechen herausgenommen und nochmals mit der gleichen Lösung in gleicher Menge besprüht, ehe sie zur endgültigen Aushärtung gelagert wurden.

Die Bewitterung der Platten wurde wie üblich vorgenommen und nach 12 Monaten wurde folgendes festgestellt:

Die behandelten Platten waren frei von jeglichen Ausblühungen und zeigten eine gleichmäßige mattschwarze Farbe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen, die gegebenenfalls Farb-, Füll- oder Gerüststoffe auf anorganischer und/oder organischer Basis enthalten und die gegebenenfalls mit einer Farbschicht, die auch zementgebunden sein kann, versehen sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich

bei dem Mittel um eine wässrige Phosphatlösung handelt, die Phosphatsalze von I- und/oder II- und/oder III-wertigen Metallen enthält und die eine Absättigung von 0,2 zu 1,0 bis 1,5 zu 1,0, insbesondere von 0,5 zu 1,0 bis 1,0 zu 1,0, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure, hat.

- 5 2. Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wässrige Phosphatlösung eine Zinkphosphatlösung einsetzt.
3. Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wässrige Lösung einen Phosphatmaterialgehalt von 2 bis
- 10 25 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.%, enthält.
4. Nachbehandlungsmittel zur Verhinderung von Ausblühungen bei Zementerzeugnissen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wässrigen Phosphatlösungen andere anorganische und/oder organische Hilfsstoffe, wie Komplexbildner, Dispergiermittel, Farbgeber und oberflächenaktive Substanzen,
- 15 enthalten.