

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50277/2012  
(22) Anmeldetag: 11.07.2012  
(43) Veröffentlicht am: 15.01.2014

(51) Int. Cl. : **C04B 24/38** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)  
C04B 103/00 (2006.01)  
C04B 111/00 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
JP 2001198915 A  
EP 0824093 A1 GB 2347414 A  
EP 0519155 A2

(73) Patentanmelder:  
SÜDZUCKER AG  
MANNHEIM/OCHSENFURT  
68165 MANNHEIM (DE)

(54) **Nassspritzverfahren zur Herstellung von Spritzbeton**

(57) Nassspritzverfahren zur Herstellung von Spritzbeton unter Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel, wobei das Zusatzmittel im Bereich einer den Spritzbeton abgebenden Düse in einen den wässrigen Beton transportierenden Druckluft-Förderstrom eingebracht wird.

### Zusammenfassung:

Nassspritzverfahren zur Herstellung von Spritzbeton unter Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel, wobei das Zusatzmittel im Bereich einer den Spritzbeton abgebenden Düse in einen den wässrigen Beton transportierenden Druckluft-Förderstrom eingebracht wird.

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Zusatzmittels für Spritzbeton im Nassspritzverfahren, zur Herabsetzung des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung. Die Erfindung betrifft weiters die Herstellung eines für das Nassspritzverfahren modifizierten Spritzbetons, sowie dessen Verwendung im Nassspritzverfahren unter Verwendung des Zusatzmittels zur Aufbringung von Spritzbeton.

Für die Applikation von Spritzbeton bzw. Spritzzementmörtel sind das Trockenspritzverfahren und das Nassspritzverfahren bereits bekannt.

Wesentliche Kriterien bei der Anwendung dieser Verfahren sind die Herabsetzung der Staubentwicklung bei der Verarbeitung an der Baustelle, die Verminderung des Rückpralls, was sich sowohl in wirtschaftlicher Hinsicht bei der Kalkulation der Baustellenkosten als auch in ökologischer Hinsicht bei der Entsorgung der durch den Rückprall entstehenden Abfallprodukte äußert, und die Erzielung hoher Frühfestigkeiten im jungen Beton. Zudem sollen Betonqualität und Betonkonsistenz möglichst gleichmäßig sein.

Die PCT-Anmeldung WO 96/14275 ist ein Beispiel für das Bestreben, die Eigenschaften von Spritzbetonmassen im Hinblick auf verminderte Staubbildung, herabgesetzten Rückprall und Konsistenzregelung zu beeinflussen. Das dort vorgeschlagene Spritzbetonsystem enthält ein Sol-Gel-Zusatzmittel auf der Basis einer Metallverbindung, die bei Elektrolytzugabe oder Erhöhung des pH-Wertes geliert. Dieser Zusatz erlaubt das deutliche Überschreiten des für die Betonqualität optimalen W/Z-Wertes und ist daher mit der gewohnten Arbeitsweise der Düsenführer nicht verträglich.

Die JP 03 223 139 A betrifft ein Zusatzmittel für Beton, welches einen wasserlöslichen Zelluloseether enthält, welcher in einer 2%igen wässrigen Lösung bei 20°C eine Viskosität von 5000-50000 cps aufweist, sowie einen Schaumverhinderer. Ziel der Entwicklung gemäß diesem Dokument ist eine Verminderung der Staubentwicklung sowie eine Verminderung des Rückpralls bei Spritzbeton. Der Zusatz soll nun die Bildung von "air borne dust" verringern,

und zwar in direktem Zusammenhang mit der Viskosität des Zusatzes. Von Zusatzmitteln mit einer Viskosität von unter 5000 cps wird ausdrücklich abgeraten, auch werden lediglich wasserlösliche Zelluloseether zur Verminderung der Staubentwicklung geeignet geoffenbart. Da diese wasserlöslichen Zelluloseether in Beton Luft einschließen können, muss zusätzlich noch ein Schaumverhinderer zugesetzt werden.

Gemäß der JP 05 105 493 A wird durch einen Zusatz von Zelluloseethern die Staubentwicklung bei Spritzbetonen verringert, das W/Z-Verhältnis hingegen wird durch den Zusatz von Polycarbonsäuresalzen beeinflusst.

Die AT 403 277 B beschreibt die Verwendung von nativer oder derivatisierter Kartoffelstärke als Verdickungsmittel, Wasserretentionsverbesserungsmittel bzw. Verarbeitungsmittel in Baustoffen, insbesondere in Spritzputzen.

Hinsichtlich der Staubbelastung bei der Verarbeitung von Betonen ist es aus der EP 0 076 927 A1 bekannt, dass bei Verwendung von Aluminiumhydroxid als alkalifreier Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel eine Verringerung des Staubens, u.a. auch bei Spritzbeton, zu beobachten ist, wenn der Masse wasserquellbare Cellulose-Derivate, wie Hydroxyalkylcellulosen, zugesetzt werden.

Aus der EP 0 824 093 B1 geht die Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke als Zusatzmittel für Spritzbeton hervor. Zwar betrifft diese Offenbarung an sich das Trockenspritzverfahren, es wird jedoch auch die Möglichkeit des Zusatzes der Stärkederivate entweder zum Zement, zu Zuschlagstoffen, den Betonverflüssigern, den Beschleunigern, im Transportbetonmischwerk, im Mischwerk vor Ort oder in der mobilen Spritzbetonmaschine vor Ort in einem Nassspritzverfahren erwähnt. Die Art der Zugabe, die für die Erfüllung der vorstehend genannten Kriterien entscheidend ist, wird hierin jedoch nicht beschrieben. So wird auf Basis der Lehre von EP 0 824 093 B1 durch eine ungeeignete Zugabe der Stärke das Nassspritzverfahren zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führen oder sogar versagen.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu vermeiden oder zumindest zu verringern und eine Methode zur Herstellung eines für das Nassspritzverfahren modifizierten Spritzbetons, sowie ein Verfahren zu dessen Verwendung im Nassspritzverfahren zur Aufbringung von Spritzbeton unter Verwendung der beschriebenen Zusatzmittel anzugeben.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass in dem Nassspritzverfahren zur Herstellung von Spritzbeton unter Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel, das Zusatzmittel im Bereich einer den Spritzbeton abgebenden Düse in einen den wässrigen Beton transportierenden Druckluft-Förderstrom eingebracht wird. Die Zugabe der beschriebenen Additive kann sowohl wässrige Lösung als auch in Pulverform erfolgen.

Bei einem Trockenspritzverfahren wird das für die Erzeugung des Spritzbetons erforderliche Trockengemisch einer Düse für die Abgabe des Spritzbetons zugeführt und im Bereich dieser Düse mit ebenfalls der Düse zugeführtem Wasser vermischt. Hierbei ist es, wie Versuche zeigten, vorteilhaft, die Stärke und ein die Hydratation des Betons beschleunigendes Agens bereits in das Trockengemisch einzubringen.

Im Rahmen dieser Versuche wurden modifizierte Stärkeprodukte wie z.B. Amitrolit 8865 (AGRANA, AT) auf seine Eignung zur Verminderung von Rückprall und Staub im Spritzbeton untersucht. Hierbei wurde Stärkeether sowohl als Pulver als auch im Spritzwasser gelöst der Spritzbetonformulierung zugeführt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Zugabe von 0,2% Stärkeether/Zement in die Trockenmischung die besten Ergebnisse bei gleichzeitig geringem Aufwand erzielte. Die Zugabe zum Spritzwasser brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Im Gegensatz hierzu wird im Falle eines Nassspritzverfahrens der fertige Beton (aus dem Transportbetonwerk oder vor Ort ange-

mischt), versetzt mit diversen Additiven zur Einstellung und Aufrechterhaltung einer geeigneten Betonkonsistenz, üblicherweise mittels einer Betonpumpe im Dichtstromverfahren zur Düse gefördert. An der Düse wird der Beton mit Druckluft beschleunigt und an die Auftragsunterlage, z.B. Fels, appliziert. Es ist hierbei im Unterschied zum Trockenspritzverfahren wesentlich, dass die Stärke nicht bereits dem frischen Betongemisch beige-mengt wird, da auf Grund des hohen Viskositätsanstiegs ein nicht mehr verarbeitbarer Beton entsteht. Durch den Stärke-Zusatzauftretende Verbesserungen der Betonrheologie und ein Strukturaufbau im Frischbeton werden durch Scherkräfte, wie sie beim Anmischen und Transportieren von Beton auftreten, deutlich vermindert oder sogar ausgelöscht. Stattdessen wird die Stärke gemäß der Erfindung erst zu einem möglichst späten Zeitpunkt, vorteilhafter Weise in die Düse eingebracht. Hier wird sie dem wässrigen Beton entweder als wässrige Lösung oder als Pulver zugeführt, vorteilhafterweise wird sie zur besseren Einmischung mit der Druckluft direkt in den Beton eingeblasen und dadurch auch fein verteilt. Durch die Verwendung spezieller Umlenkdüsen kann eine noch homogenere Verteilung der Additive während der kurzen Verweilzeit in der Düse erreicht werden.

Die Zugabe eines Beschleunigers (BE) bewirkt die rasche Verfestigung des Spritzbetons, sobald dieses Additiv mit Beton in Kontakt gelangt. Aus diesem Grund kann auch der Beschleuniger nicht bereits dem Frischbeton beige-mengt werden, da dies im Wesentlichen die sofortige Aushärtung des Spritzbetons im Mischwerk, in der Betonpumpe oder in der Zuführung zur Düse zur Folge hätte. Auch der Beschleuniger wird daher erst zu einem möglichst späten Zeitpunkt, vorteilhafter Weise als wässrige Suspension, in die Düse eingebracht.

Bekannter Weise sind die meisten Stärkeprodukte mit Beschleunigern nicht kompatibel und können z.B. Niederschläge bilden. Es wäre daher zu erwarten, dass das gleichzeitige Einbringen von sowohl dem Beschleuniger als auch der Stärke in die Düse einen negativen Einfluss auf die Wirkung der Stärke hat bzw. zu Problemen bei der Applikation des Nassspritzbetons durch z.B. Verstopfungen im Düsenbereich. Insbesondere zeigte sich bei Versuchsarbeiten, dass das bereits aus dem Trockenspritzverfahren

bekannte Produkt Amitrolit 8865 auch im Nassspritzverfahren zu einer Verminderung des Rückpralls führte, allerdings war die wässrige Lösung von Amitrolit 8865 mit dem Beschleuniger nicht kompatibel, das Produkt bildete Flocken.

Überraschenderweise kompatibel mit dem Beschleuniger war hingegen eine wässrige Lösung von kationisierten Wachsmaisstärke (eine amylopektinreiche kationisierte Maisstärke); die kombinierte Lösung von Beschleuniger und kationisierter Wachsmaisstärke war zwar etwas trüb, jedoch homogen. Die verwendete Wachsmaisstärke hatte einen molaren Substitutionsgrad von etwa 0,4. Dieser Modifizierungsgrad ist eher hoch, der minimale Substitutionsgrad zur Erzielung der gewünschten Rückpralleigenschaften konnte noch nicht ermittelt werden.

Weitere Versuche unter Verwendung von Amitrolit 8865 einerseits sowie einer kationisierter Wachsmaisstärke andererseits, belegten die mögliche Verwendung der beiden Produkte im Nassspritzverfahren. Die Produkte wurden dabei jeweils in wässriger Lösung in der Mischdüse eingespeist.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass die Flockenbildung bei der Mischung einer wässrigen Lösung von Amitrolit 8865 mit dem Beschleuniger vor dem Kontakt mit dem Beton (Parallelzuführung zum Beschleuniger) offenbar keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Polysaccharids hat, jedenfalls unterscheiden sich die Werte bei Verwendung von Amitrolit 8865 nicht wesentlich von jenen bei der Verwendung von kationisierter Wachsmaisstärke. Kationisierte Wachsmaisstärke konnte auch gelöst im Beschleuniger eingesetzt werden (gleichzeitige Zuführung mit dem Beschleuniger). In den Versuchen hat sich ebenfalls gezeigt, dass eine Minstdosierung von 0,1% Additiv bezogen auf das Zementgewicht zur Verringerung des Rückpralls notwendig ist. Unter diesem Grenzwert scheint die rheologische Modifizierung des Betons durch den Polysaccharidzusatz noch nicht ausreichend zu sein.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Zusatzmittel als wässrige Lösung in den Druckluft-Förderstrom eingebracht. Für einen schnellen und geeigneten Strukturaufbau im Spritzbeton ist es wesentlich, das Zusatzmit-

tel möglichst gleichmäßig in den Druckluft-Förderstrom einzubringen. Obwohl das Zusatzmittel prinzipiell in Pulverform eingebracht werden kann, besteht hierbei doch die grundsätzliche Schwierigkeit, ein Pulver mit einer wässrigen Betonmischung, der ebenfalls ein Beschleuniger zugesetzt wurde, gleichmäßig zu vermischen. Die Zugabe des Zusatzmittels als wässrige Lösung in den Druckluft-Förderstrom verringert diese Schwierigkeiten und führt zu einer gleichmäßigeren Vermischung.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die wässrige Lösung einen Zusatzmittelgehalt von maximal 10% aufweist. Auch bei der Zugabe einer wässrigen Lösung besteht grundsätzlich die Schwierigkeit der gleichmäßigen Vermischung, da das Zusatzmittel die wässrige Lösung verdickt, und auch der Spritzbeton durch die Zugabe des Beschleunigers sofort anzusteifen beginnt. Aus diesem Grund wird der Zusatzmittelgehalt auf maximal 10% begrenzt.

Da das Zusatzmittel in Wasser gelöst ist, wird mit vermehrter Zugabe des Zusatzmittels auch der dem Spritzbeton zugeführte Wassergehalt erhöht. Es wäre daher zu erwarten, dass eine Beimengung des Zusatzmittels als wässrige Lösung die Festigkeitseigenschaften des Nassspritzbetons negativ beeinflussen würde. Die vorstehend erwähnten Versuche haben jedoch überraschender Weise gezeigt, dass durch diese Art der Beimengung die Erfordernisse an den abgegebenen Spritzbeton erfüllt werden.

Das hierin beschriebene Verfahren gibt somit an, wie das Zusatzmittel dem Spritzbeton vor dessen Abgabe durch die Düse zugeführt wird.

Das Nassspritzverfahren funktioniert im Gegensatz zum Trockenspritzverfahren nur, wenn sowohl der Beschleuniger als auch das Zusatzmittel im Bereich der Düse mit dem wässrigen Beton vermischt werden, auch wenn die Kombination des Beschleunigers mit dem Zusatzmittel zu Flockenbildung führt. Bevorzugt wird das Zusatzmittel zwecks verbesserter Vermischung als wässrige Lösung, insbesondere mit maximal 10% Zusatzmittelgehalt, eingebracht. Überraschender Weise führt die Zugabe der wässrigen Lösung zum wässrigen Beton zu keiner Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften und der Festigkeitswerte des Spritzbetons.



Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung ein Zusatzmittel für Spritzbeton für die Verwendung in einem Nassspritzverfahren anzugeben.

Erfindungsgemäß wird modifizierte und/oder chemisch derivatisierte, natürliche oder biotechnologisch hergestellte Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel für Spritzbeton in einem Nassspritzverfahren, verwendet.

Zur Herabsetzung des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung wird erfindungsgemäß für ein Zusatzmittel für Spritzbeton modifizierte und/oder chemisch derivatisierte natürliche oder biotechnologisch hergestellte Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven, verwendet.

Unter modifizierter Stärke wird in der Fachliteratur und gemäß vorliegender Erfindung Stärke verstanden, die durch physikalische oder chemische bzw. enzymatische Reaktion behandelt wird und in eine kaltwasserquellende oder kaltwasserlösliche Form übergeführt wurde. Zu den bekannten Verfahren zur Modifizierung gehören z.B. Walzentrocknung, Extrusion, Sprühtrocknung bzw. -kochung, Dextrinierung, Behandlung in Gemischen von wassermischbaren organischen Lösungsmitteln (z.B. niederen Alkoholen) und Wasser mit Wärme und/oder alkalischen Bedingungen. Die Stärke kann dabei depolymerisiert werden.

Weiters kann eine Depolymerisation durch oxidativen, thermochemischen oder säurekatalytischen Abbau oder sehr häufig durch ein oder mehrere enzymatische Verfahrensschritte oder eine Kombination hiervon erreicht werden.

Unter chemischen Derivaten sind jene Reaktionsprodukte zu verstehen, die mit oder ohne vorhergehender Aufschluss- oder Abbaureaktionen durch Umsetzung mit Reagentien, die neue Substituenten in die Polymerkette der Stärke einführen, erhalten werden. Die Produkte solcher Reaktionen sind substituierte Polysacchari-

de, deren Substituenten über kovalente Ester- und/oder Etherbindungen an die Polymerkette gebunden sind. Bevorzugt sind z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoylethylethergruppen oder deren Gemische, Estergruppen mit organischen Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren mit einer Kettenlänge von C1-C25 sowie Ether- oder Estergruppen mehrbindiger Reaktionsmittel, die zur Vernetzung der Polymerketten führen (z.B. Epichlorhydrin, Trimetaphosphat, Phosphoroxychlorid, Zitronensäure, Adipinsäure, usw.).

Unter kationischer Modifizierung der Stärken werden jene Derivate zusammengefasst, wo durch Substitution eine positive Ladung in die Stärke eingebracht wird. Die Kationisierungsverfahren erfolgen mit Amino-, Imino-, Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumgruppen. Methoden zur Herstellung von kationisierten Stärken sind beispielsweise von D.B. Solareck: Cationic Starches, in dem Buch von O.B. Wurzburg (Hrsg.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), S. 113 - 130, beschrieben. Solche kationischen Derivate enthalten bevorzugt stickstoffhaltige Gruppen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Amine bzw. Sulfonium- und Phosphoniumgruppen, die über Ether- oder Esterbindungen gebunden sind. Bevorzugt ist der Einsatz von kationisierten Stärken, die elektropositiv geladene quaternäre Ammoniumgruppen enthalten.

Eine weitere Gruppe stellen die amphoteren Stärken dar. Diese enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeiten sehr spezifisch sind. Meist handelt es sich um kationische Stärken, die entweder durch Phosphatgruppen oder durch Xanthate zusätzlich modifiziert werden. Eine Darstellung zur Herstellung solcher Produkte ist ebenfalls von D.B. Solareck: Cationic Starches, in dem Buch von O.B. Wurzburg (Hrsg.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), S. 113-130, beschrieben.

Stärken können auch über Hydrophobierungsreagenzien modifiziert werden. Veretherte hydrophobe Stärken erhält man dabei, wenn die hydrophoben Reagenzien als funktionelle Gruppe ein Halogenid, ein Epoxid, ein Glycidyl, ein Halogenhydrin, eine Carbonsäure oder eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten. Für veresterte

hydrophobe Stärken enthält das hydrophobe Reagens zumeist ein Anhydrid. Die angeführten Reaktionen können dabei auch unter Anwesenheit eines Tensides ablaufen. Eine Hydrophobierung der Stärke kann auch über eine Abmischung einer Stärke oder eines Stärkederivates mit Fettsäureester erfolgen.

Verfahren zur Derivatisierung von Stärke zur Herstellung von Ethern und Estern allgemein sind in der Fachwelt gut bekannt und werden z.B. in O.B. Wurzburg (Ed.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1986, Kap. 4, 5 und 6, beschrieben. Eine bevorzugte Stärkeveretherungsreaktion ist die Hydroxyalkylierung durch Umsetzung mit Alkylenoxiden (Ethylenoxid, Epoxypropan, Epoxybutan, Epoxypentan, Epoxyhexan), wobei Propoxylierung besonders bevorzugt ist.

Besonders wirksam im Sinne der Erfindung verhalten sich die Etherderivate der Stärke mit einem tatsächlichen (d.h. gemessenen) molaren Substitutionsgrad von 0,1 bis 1, bevorzugt von 0,2 bis 0,7.

Die Veresterung der Stärke kann z.B. durch Reaktion mit Anhydriden von organischen Säuren, vor allem Monocarbonsäuren, erreicht werden. Bevorzugt ist die Bildung von Stärkeestern des Typs Acetat-, Propionat- und Butyratstärke.

Die Stärke kann aus Knollen oder Wurzeln (Kartoffelstärke, Sagostärke, Tapiokastärke usw.) ebenso wie aus Getreide (Maisstärke, Wachsmaisstärke, Weizenstärke, Reisstärke usw.) oder aus Früchten (Erbsenstärke usw.) stammen.

Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die erfindungsgemäß im Nassspritzverfahren verwendete Stärke eine Amylopektin-reiche Stärke, insbesondere eine Amylopektin-Kartoffelstärke oder Wachsmaisstärke, ist.

Amylopektin-reiche Stärke ist eine Stärke mit einem im Verhältnis zu konventioneller Stärke vermindertem Amylosegehalt. Bevorzugt enthält die Amylopektin-reiche Stärke weniger als 20%, insbesondere 0% bis 8%, am besten nur 0% bis 3% Amylose.

Bevorzugt liegt die erfindungsgemäß verwendete Stärke, in einer besonderen Ausführungsform Amylopektin-reiche Stärke, in hydroxyalkylierter bzw. alkylveresterter Form oder kationisierter Form vor, bevorzugt mit einem Hydroxyalkylierungsgrad, Alkylveresterungs- bzw. Kationisierungsgrad(MS) von 0,1 bis 1, insbesondere von 0,2 bis 0,7.

Die Länge der Kohlenstoffketten in den Hydroxyalkyl- bzw. Alkylestergruppen liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

In wässrigem Medium bilden alle genannten modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Stärken Hydrokolloide, die die Eigenschaften der damit versetzten Spritzbetonmassen im gewünschten Sinne verändern. Sie bewirken im Nassspritzverfahren eine deutliche Verminderung des Rückpralls.

Die neuen Zusatzmittel sind mit allen dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen sehr gut verträglich und beliebig kombinierbar.

Beispiele:

Beispiel 1: Betonrezeptur

Der Beton wird auf einen Wasser/Zement-Wert (W/Z) von 0,5 und ein Ausbreitmaß (ABM) von 65cm (EN12350) eingestellt.

Produkt	Menge [kg]
CEM II/A-M 42,5 R	504
Wasser	160
Muraplast FK 63,1	2,6
LP Zentrizell AIR	2,4
Natursand 0/4 mm	1614
Kies/Roller 4/8 mm	521

Beispiel 2: Konsistenzprüfungen am Frischbeton

Die Konsistenz des Betons wird über das Ausbreitmaß (ABM) gemäß EN12350 ermittelt. Zu steife Betone sind nicht mehr verarbeitbar, die Einmischung eines Beschleunigers an der Düse ist ebenfalls erschwert. Dadurch scheidet die Zugabe der genannten Stärkeprodukte Amitrolit 8865 und kationische Wachsmaisstärke zu jedem Zeitpunkt vor der Düse aus, da ansonsten der Beton vorzeitig ansteift.

	ABM	Konsistenz	Pumpbarkeit
ohne Stärke	65cm	Fließfähig, optimal	+
0,1% Amitrolit 8865	38cm	Sehr steif	-
0,1% kationische Wachsmaisstärke	42cm	Sehr steif	-
0,1% unmodifizierte kalt-quellende Wachsmaisstärke	63	fließfähig	+

### Beispiel 3: Kationisierung von Stärke

Wachsmaisstärke Maisita 21.007 (AGRANA Stärke GmbH.) wird mit Wasser zu einem 40%igen Slurry angerührt und mit dem Kationisierungsmittel Quab 151 (SKW Metallurgie, QUAB Chemicals) versetzt. Nach Zugabe von NaOH wird auf 70-80°C erwärmt und die Reaktion für 5 Stunden durchgeführt (Ansatzparameter Tabelle 1). Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Produkt mittels Walzentrocknung getrocknet und zu einem Pulver vermahlen (Tabelle 2).

	Menge [kg]
Wachsmaisstärke Maisita 21007	2
Natronlauge 50%ig	0,24
QUAB151 (Aktivität 62%)	1,5

Tabelle 1: Herstellverfahren

	Kationische Wachsmaisstärke
Viskosität 10%ig (Brookfield, 100upm)	90 mPas
Kationisierungsgrad DS	Ca. 0,4
pH (10%ige Lösung)	6

Tabelle 2: Produktcharakterisierung

### Beispiel 4: Spritzversuche

Für die Spritzversuche wurde ein Beton mit der Zusammensetzung aus Beispiel 2 verwendet. Der Beton wurde aus einem Betonmischwagen direkt in die Betonpumpe zugegeben und von dort im Dichtstrom zur Düse gefördert. An der Düse wurden die Stärkeprodukte und der Beschleuniger hinzugefügt.

Der Beton wurde mittels Druckluft beschleunigt und eine raue Betonplatte von 1m x 1m schräg über Kopf appliziert. Gemessen wurde die gesamte eingesetzte Betonmenge sowie das rückprallende Material. Letzteres wurde unterhalb der Spritzplatte gesammelt und ausgewogen. Daraus wurde der bezogene Rückprall wie folgt ermittelt:

Bezogener Rückprall in % =  $M_{RP}/M_B$

$M_{RP}$  - Masse des rückprallenden Materials

$M_B$  - Masse der eingesetzten Betonmenge

Additiv	Dosierung [% bezogen auf Zement]	Bezogener Rückprall [%]
Ohne Additiv (Referenz)	-	15
Amitrolit 8865	0,2	10
Kationische Wachsmaisstärke	0,2	10,5
Unmodifizierte kaltquellende Wachsmaisstärke	0,2	15-16

Als Beschleuniger wurde MAPEIQUICK 043FFG (MAPEI GmbH.) in einer Dosiermenge von ca. 8% verwendet. Die Stärkeprodukte wurden als wässrige Lösung in der Spritzdüse zugegeben.

## Patentansprüche:

1. Nassspritzverfahren zur Herstellung von Spritzbeton unter Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel, wobei das Zusatzmittel im Bereich einer den Spritzbeton abgebenden Düse in einen den wässrigen Beton transportierenden Druckluft-Förderstrom eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmittel als wässrige Lösung in den Druckluft-Förderstrom eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung einen Zusatzmittelgehalt von maximal 10% aufweist.
4. Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter, natürlicher oder biotechnologisch hergestellter Stärke, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven als Zusatzmittel für Spritzbeton in einem Nassspritzverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke kaltwasserquellend oder kaltwasserlöslich ist.
6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke depolymerisiert ist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke durch Einbau von Ester- und/oder Ethergruppen derivatisiert ist.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Etherderivate der Stärke einen tatsächlichen molaren Substitutionsgrad von 0, 1 bis 1, bevorzugt von 0,2 bis 0,7, aufweisen.

9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Stärkederivat Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylether-, Carboxymethylether-, Cyanoethylether-, Carbamoylether- oder quaternäre Ammoniumgruppen enthält.

10. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Stärkederivat Estergruppen mit organischen Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis 25 Kohlenstoffatomen enthält.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke Ether- oder Estergruppen mehrbin-diger Reaktionsmittel enthält und die Polymerketten insbesondere mit Epichlorhydrin, Trimetaphosphat, Phosphoroxychlorid, Zitronensäure, Adipinsäure vernetzt sind.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke zur kaltwasserquellenden oder kaltwasserlöslichen Form aufgeschlossen ist und zusätzlich eine Derivatisierung durch Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl- oder Carbamoylethylethergruppen oder Gemische derselben und gegebenenfalls zusätzlich eine Substitution durch Esterbindungen und/oder eine Vernetzung aufweist.

13. Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Amylopektin-reicher Stärke als Zusatzmittel für Spritzbeton in einem Nassspritzverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Amylopektin-reiche Stärke einen Amylosegehalt von weniger als 20%, insbesondere von 0% bis 8%, am besten von 0% bis 3%, aufweist.



<b>Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:</b> <b>C04B 24/38</b> (2006.01); <b>C04B 28/02</b> (2006.01); <b>C04B 103/00</b> (2006.01); <b>C04B 111/00</b> (2006.01)		
<b>Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:</b> C04B 24/38; C04B 28/02; M04B 103/00WB; M04B 111/00M16B4		
<b>Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):</b> C04B		
<b>Konsultierte Online-Datenbank:</b> EPODOC, WPI		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 11. Juli 2012 eingereichten Ansprüchen 1-14 erstellt.		
Kategorie <sup>1</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	JP 2001198915 A (OHBAYASHI CORP.) 24. Juli 2001 (24.07.2001) [Übersetzung von Thomson Reuters; ermittelt am 14.06.2013 auf EPOQUE EPODOC Database] Gesamtes Dokument [online]	1-4
X	EP 0824093 A1 (AGRANA STAERKE-GESELLSCHAFT M.B.H.) 18. Februar 1998 (18.02.1998) [in der Anmeldung erwähnt] Gesamtes Dokument	1, 4-14
X	GB 2347414 A (MBT HOLDING AG) 06. September 2000 (06.09.2000) Ansprüche	1, 4
A	EP 0519155 A2 (SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO) 23. Dezember 1992 (23.12.1992) Gesamtes Dokument	1-14
<b>Datum der Beendigung der Recherche:</b> 14. Juni 2013		<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt
		<b>Prüfer(in):</b> WIEDERMANN J.
<sup>1</sup> <b>Kategorien der angeführten Dokumente:</b>		
<b>X</b> Veröffentlichung von <b>besonderer Bedeutung</b> : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.		
<b>Y</b> Veröffentlichung von <b>Bedeutung</b> : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.		
<b>A</b> Veröffentlichung, die den <b>allgemeinen Stand der Technik</b> definiert.		
<b>P</b> Dokument, das <b>von Bedeutung</b> ist (Kategorien X oder Y), jedoch <b>nach dem Prioritätstag</b> der Anmeldung veröffentlicht wurde.		
<b>E</b> Dokument, das <b>von besonderer Bedeutung</b> ist (Kategorie X), aus dem ein <b>älteres Recht</b> hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).		
<b>&amp;</b> Veröffentlichung, die Mitglied der selben <b>Patentfamilie</b> ist.		