

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1016892

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1016892

51 Int.Cl.⁷
C04B28/00, C04B22/12

22 Ingediend: 15.12.2000

41 Ingeschreven:
19.06.2002

47 Dagtekening:
19.06.2002

45 Uitgegeven:
01.08.2002 I.E. 2002/08

73 Octrooihouder(s):
Mega Tech Holding B.V. te Dordrecht.

72 Uitvinder(s):
Robin de la Roij te Dordrecht

74 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Samenstelling bestemd als toevoegsel voor cement.

57 De onderhavige uitvinding betreft een toevoegsel dat toegevoegd wordt om cement te versterken. Het toevoegsel omvat chloriden van alkali-, aardalkali- en/of overgangsmetalen en oxiden uit de groep van alkali- en aardalkalioxiden, aluminiumoxide, siliciumoxide, apatiet en/of zeolieten en bestaat in het bijzonder uit een combinatie van natriumchloride, ammoniumchloride, aluminiumchloride, kaliumchloride, calciumchloride, magnesiumchloride, magnesiumoxide, magnesiumsulfaat, natriumcarbonaat, siliciumoxide, apatiet en/of zeolieten. Dergelijke toevoegsels kunnen onder andere worden toegepast voor stabilisatie/modificatie van cement; consolidatie van zand en/of grond zoals bij de bouw van wegen, dijken, tunnels, funderingen en dergelijke, het immobiliseren van verontreinigingen, bij het injecteren van cementsamenstellingen, zoals grouting en bij het vervaardigen van beton.

NL C 1016892

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Samenstelling bestemd als toevoegsel voor cement

De onderhavige uitvinding betreft een samenstelling bestemd als toevoegsel voor cement en
5 toepassingen voor dergelijke samenstellingen.

In diverse gebieden wordt cement toegepast als bindmiddel. Toepassingen van cement zijn
bijvoorbeeld de stabilisatie van grond, in boorputten-, huizen-, wegen- en tunnelbouw, de
immobilisatie van verontreinigingen of slib, de productie van beton, etc. In het algemeen
10 worden hierbij aan het cement toevoegsels toegevoegd die de bindingskracht van het cement
versterken.

Als basis voor dergelijke cementtoevoegsels worden in het algemeen alkali- en
aardalkalichloriden toegepast. Zo beschrijft WO 99/37594 bijvoorbeeld een toevoegsel
15 gebaseerd op alkali- en aardalkalihalogenen, ijzerchloride, een organische zuur en een
hydrateerbaar polymeer voor het versterken van boorgaten. WO 00/76936 noemt een
toevoegsel om cement te versterken dat naast alkali- en aardalkalichloriden
polyoxalkyleenpolymeren en suikers bevat.

20 JP61011117A beschrijft een ionenwisselaarfilter op basis van een waterdoorlatend mineraal,
cement en een hardingsmiddel voor cement. Het hardingsmiddel bevat enkele alkali- en
aardalkalichloriden, en verder natriumsulfaat, aluminiumchloride, citroenzuur en
kobaltchloride. CN1121494A stelt een aantal chloriden voor als ingrediënten van een
hardingsmiddel, naast natriumcarbonaat, natriumsilicaat, magnesiumcarbonaat,
25 calciumhydroxide en calciumsulfaat.

Er is gebleken dat met de huidige toevoegsels voor cement bij verschillende toepassingen
onvoldoende mechanische sterkte wordt verkregen of dat de verkregen sterkte in de tijd ver-
mindert. Ook is de thermische belasting, bijvoorbeeld in tunnels en gebouwen, een punt van
30 zorg. Verder is gebleken dat het uitharden van cementmengsels sterk beïnvloed wordt door de
weersomstandigheden, met name bij regen. Dit kan de voortgang van bouwprojecten
beperken. Andere problemen kunnen ontstaan doordat voor de bereiding van cement voor

immobilisatie of voor (wegen)bouw met organische verbindingen verontreinigde grond of water wordt gebruikt. In dergelijke gevallen wordt de uitharding ook bemoeilijkt.

Een doel van de onderhavige uitvinding is de bovengenoemde problemen te ondervangen.

5 Hiertoe verschaft de uitvinding een samenstelling voor het versterken van cement, welke bevat:

- a. natriumchloride, kaliumchloride, magnesiumchloride, calciumchloride
strontiumchloride, bariumchloride en/of ammoniumchloride;
- b. aluminiumchloride; en
- 10 c. siliciumoxide en/of zeoliet en/of apatiet

Groep a. van componenten in de samenstelling betreft de bekende alkali- en aardalkalichloriden. Hiervan heeft een combinatie van natriumchloride en calciumchloride de meeste voorkeur. In het bijzonder bevat de samenstelling volgens de uitvinding een
15 combinatie van natriumchloride, kaliumchloride, magnesiumchloride, calciumchloride en ammoniumchloride.

Groep b. wordt gevormd door aluminiumchloride en is belangrijk voor de vorming van kristallijne verbindingen, zoals zeolieten. Aluminiumchloride heeft de voorkeur, maar het
20 kan ook ten dele vervangen worden door andere chloriden van driewaardige metalen, zoals ijzer(III)chloride.

Groep c. wordt gevormd door siliciumoxide of zeoliet. Als zeolieten worden bij voorkeur zeolieten gebaseerd op een combinatie van aluminium en silicium toegepast. Eventueel kan
25 een deel of al het siliciumoxide/zeoliet vervangen worden door cement of gemalen klinker, in het bijzonder portlandcement, het liefst Portlandcement 52,5 R. Het siliciumoxide is bij voorkeur amorf siliciumoxide.

Voor een optimale samenstelling van het toevoegsel is de totale hoeveelheid componenten uit
30 groep a. ca. 45 tot 90 gew.%, de totale hoeveelheid componenten uit groep b. ca. 1 tot 10 gew.%, en de totale hoeveelheid componenten uit groep c. ca. 1 tot 10 gew.% op basis van het totale gewicht a.+ b.+ c. Wanneer het siliciumoxide van component c. wordt vervangen door cement, is de hoeveelheid cement ca. 3 tot 20 %.

Het amorf SiO_2 kan eventueel vervangen worden door apatiet of een combinatie van zeolieten of een zeoliet composiet, in het bijzonder een zeoliet composiet bestaande uit natuurlijk zeoliet (45%), alkaliveldspaat (32%), agriniaugiet (10%), wollastoniet (9 %), calciet (1%), götzeniet (1%), melaniet, apatiet, titaniet (2%).

5

Naast de componenten uit de hiervoor genoemde groepen a., b. en c. zijn bij voorkeur nog componenten uit groep d. te weten magnesiumoxide en/of calciumoxide aanwezig in het preparaat.

- 10 Een samenstelling van voorkeur omvat in ieder geval natriumchloride, kaliumchloride, magnesiumchloride, calciumchloride, ammoniumchloride, aluminiumchloride, magnesiumoxide, siliciumoxide en/of zeoliet en cement.

- Voorts kan nog een component uit groep e. magnesiumwaterstoffosfaat aanwezig zijn en/of
15 een component uit de groep f., bestaande uit magnesiumsulfaat en natriumcarbonaat.

De totale samenstelling bevat voordelig een combinatie van componenten omvattende:

- a. natriumchloride, kaliumchloride, ammoniumchloride, magnesiumchloride en calciumchloride
- 20 b. aluminiumchloride
- c. siliciumoxide
- d. magnesiumoxide
- e. magnesiummonowaterstoffosfaat
- f. magnesiumsulfaat en natriumcarbonaat

25

Wanneer deze componenten worden gecombineerd ontstaat een samenstelling welke de volgende componenten bevat in hoeveelheden, gebaseerd op de totale hoeveelheid van deze componenten in de samenstelling:

- 30 10 tot 55 gew.% natriumchloride
5 tot 40 gew.% kaliumchloride
0,5 tot 5 gew.% ammoniumchloride
5 tot 40 gew.% magnesiumchloride

5 tot 45 gew.% calciumchloride

1 tot 15 gew.% aluminiumchloride

0,5 tot 10 gew.% siliciumoxide

0,2 tot 8 gew.% magnesiumoxide

5 1,5 tot 10 gew.% magnesiumwaterstoffosfaat

1,5 tot 8 gew.% magnesiumsulfaat

1 tot 10 gew.% natriumcarbonaat

0 tot 20 gew.% cement

10 Bij voorkeur heeft omvat de samenstelling de volgende hoeveelheden van de hierbovengenoemde componenten:

15 tot 45 gew.% natriumchloride

8 tot 32 gew.% kaliumchloride

15 0,5 tot 2 gew.% ammoniumchloride

8 tot 32 gew.% magnesiumchloride

7,5 tot 30 gew.% calciumchloride

1,5 tot 6 gew.% aluminiumchloride

0,5 tot 2 gew.% siliciumoxide

20 0,2 tot 4 gew.% magnesiumoxide

1,5 tot 6 gew.% magnesiummonowaterstoffosfaat

1,5 tot 5 gew.% magnesiumsulfaat

1 tot 6 gew.% natriumcarbonaat

3 tot 10 gew.% cement.

25

Zonder gebonden te willen zijn aan enige theorie, wijzen de resultaten erop dat de aanwezige componenten onderling goed verbonden en homogeen verdeelde kristallijne structuren vormen, tussen de cementdeeltjes in, en daarmee de cementdeeltjes verbinden. Uitgehard cement dat zonder dit bindmiddel of met bekende bindmiddelen werd bereid, toont op

30 microscopische schaal een relatief open structuur met kristallijne agglomeraten die niet homogeen verdeeld zijn. Daardoor is de interactie tussen de kristallijne agglomeraten onderling en tussen de cementdeeltjes en de kristallijne agglomeraten slecht.

De kristallijne verbindingen die gevormd worden door dit toevoegsel zijn verrassend homogeen verdeeld en kunnen de vorm hebben van naaldstructuren. Door de homogene verdeling worden optimale sterkte en stabiliteit verkregen. Het water in het cement wordt gebonden in en aan de kristallijne structuren. Daardoor ontstaan er lokaal geen concentraties van water, en wordt dus de vorming van potentieel zwakke plekken vermeden.

De kristallijne structuren bestaan onder andere uit zeoliet- en/of apatiet verbindingen. Zeolieten zijn een wijdverbreide groep van silicaatkristallen van onder andere waterhoudende alkali-, aardalkalialuminosilicaten. Apatieten behoren tot de groep van strontium-, barium- of calciumhalofosfaten, waarbij het halogeenion meestal een chloride of fluoride is, maar welke ook gesubstitueerd kunnen zijn door een hydroxylgroep. De vorming van deze structuren is een van de redenen waarom silicium-, aluminium- en/of fosfaatverbindingen worden toegevoegd aan de samenstelling.

Deze samenstelling kan worden bereid door bovenstaande componenten samen te voegen en droog te mengen. Bij voorkeur wordt de samenstelling volgens de uitvinding samengesteld uit bovengenoemde componenten in zuivere vorm (>97%). Eventueel worden zouten inclusief gebonden kristalwater genomen om verwerking te vergemakkelijken.

Suspensies op basis van de hierboven beschreven samenstelling hebben een pH-waarde tussen ca. 8-13,5 (1 deel samenstelling en 20 delen water, $T = 16,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Deze hoge pH heeft een groot voordeel, wanneer met organische zuren verontreinigde grond gestabiliseerd of geïmmobiliseerd moet worden. Deze zuren bemoeilijken, zelfs in kleine hoeveelheden, de stabilisatie en hydratatie van cement. Door het gebruik van een toevoegsel dat een basisch mengsel met water vormt, kan ook zulke verontreinigde grond gebruikt worden.

De samenstelling volgens de uitvinding kan worden toegepast voor:

- i. stabilisatie/modificatie van cement;
- ii. consolidatie van zand, slib en/of grond zoals bij de bouw en aanleg van boorputten, wegen, dijken, tunnels, funderingen en dergelijke;
- iii. voor het immobiliseren van verontreinigingen zoals zware metalen, maar ook vliegias;
- iv. bij het injecteren van cementsamenstellingen, zoals grouting;
- v. bij het vervaardigen van beton.

Bij het toepassen van het toevoegsel volgens de uitvinding voor het maken van cementgebonden materialen is de volgorde van mengen van belang. Geschikt omvat deze werkwijze de volgende stappen:

- a. het bereiden van het toevoegsel volgens de uitvinding;
- 5 b. desgewenst mengen van het toevoegsel met water ter verkrijging van een oplossing of suspensie;
- c. het vermengen van het mengsel verkregen bij a. of b. met cement.

10 Voorafgaande aan of tegelijkertijd met stap c. kunnen eveneens zand, grond maar ook andere ingrediënten zoals aggregaat worden meegemengd met het toevoegsel en water. Indien nodig kan na het mengen met cement extra water worden toegevoegd. Als bron van water kan zowel zout water (zeewater) als zoet water worden toegepast.

Deze toepassingen worden hierna toegelicht.

15 Stabilisatie/consolidatie van zand en/of grond vindt plaats bij bijvoorbeeld de aanleg van wegen, parkeerplaatsen, landingsbanen, dijken, tunnels, spoorweg fundatie, funderingen voor gebouwen, funderingen in het algemeen en keerwanden. Bij deze toepassingen wordt 0,5-2,5 kg samenstelling per m³ grond in combinatie met 60 tot 200 kg cement per m³ toegepast.

20 In de praktijk wordt eerst het tracé geprofileerd en voorverdicht. Vervolgens wordt het tracé open gefreesd op 2/3 van de diepte welke gedimensioneerd is. De samenstelling volgens de uitvinding wordt droog verdeeld, dan wel als suspensie opgelost in water. Na de verdeling wordt in de gedimensioneerde diepte gefreesd. Vervolgens wordt cement verdeeld en in de gedimensioneerde diepte gefreesd. Er wordt water toegevoegd tot het optimum vochtgehalte

25 bereikt is en vervolgens wordt nogmaals gefreesd. Hierna wordt verdicht met een geschikte wals en geprofileerd met bijvoorbeeld een grader. De stabilisatie dient vochtig gehouden te worden om ontoelaatbare uitdroging te voorkomen. Na ca. drie dagen kan de constructie in gebruik worden genomen.

30 Bij on site mengen wordt het cunet afgegraven dan wel beschikbaar gemaakt om te worden gestabiliseerd. De vrijgekomen grond wordt opgeslagen. Een doseerinrichting doseert grond, cement, water en de samenstelling volgens de uitvinding in geschikte hoeveelheden. Een dwangmenger mengt het geheel tot een homogeen mengsel. Via een transportband wordt het

mengsel naar een geschikt vervoermiddel gebracht zoals een vrachtwagen. Dit vervoermiddel transporteert de "ready mix" naar het te stabiliseren dan wel te immobiliseren tracé. Op het tracé wordt het mengsel verdeeld over een geschikte dikte.

- 5 Bij grouting wordt een mengsel of suspensie van samenstelling, cement en/of zand in combinatie met water geïnjecteerd. Per 100 g water wordt 50-100 g cement en ca. 2 g samenstelling toegevoegd. Hierbij wordt een trommel of mengsilo gevuld met water, samenstelling volgens de uitvinding en cement en vervolgens wordt de gedoseerde hoeveelheid geïnjecteerd. De druk is hierbij 10 tot 400 bar.

10

Voorbeelden van immobilisatie van verontreinigingen zijn immobilisatie van organisch, anorganisch belaste grond, industriële residuen, b.v. vliegashoudend vuilverbrandingsinstallaties, residuen afkomstig van olieboringen, zoals zoutoplossingen en indampresiduen. Hierbij wordt 1,7-3 kg samenstelling per m³ te behandelen materiaal gebruikt onder toevoeging van 100-
15 250 kg cement per m³ materiaal. Hetzelfde geldt voor grond, maar met 50-250 kg cement.

Bij modificatie van cementgebonden materialen zoals beton, mortel en specie wordt 180 - 250 g samenstelling per m³ toegepast.

20 Voorbeelden

Bij de experimenten van de voorbeelden werd de volgende samenstelling volgens de uitvinding toegepast:

Component	hoeveelheid (gew. % van totale samenstelling)
NaCl (techn. puur)	30
NH ₄ Cl (techn. puur)	1
AlCl ₃ .6H ₂ O (extra puur)	3
KCl (techn. puur)	16
CaCl ₂ .2H ₂ O (techn. puur)	15
MgCl ₂ .6H ₂ O (techn. puur)	16
MgO (puur)	2
MgHPO ₄ .3H ₂ O (techn. puur)	3

Component	hoeveelheid (gew. % van totale samenstelling)
MgSO ₄ .7H ₂ O (techn. puur)	2,5
Na ₂ CO ₃ (techn. puur)	3
amorf SiO ₂ (5-40µm)	1
Portland cement 52,5 R (Blain 530m ² /kg)	7,5

Deze samenstelling heeft een pH van ca. 9-9,5 (1 deel toevoegsel en 20 delen water, T = 16,8 °C) en een geleidbaarheid van 53,1 mS (T = 16,8 °C).

- 5 Het portlandcement heeft de volgende samenstelling: CaO 64 %, SiO₂ 21 %, Al₂O₃ 5 %, Fe₂O₃ 3 %, MgO 2 %, SO₃ 3.3%, Cl ca 0,05 %. Mineralogische samenstelling: C3S 63 %, C2S 13 %, X3A 8 %, C4AF 9%.

Toepassing in beton

- 10 Er werden twee monsters bereid met de volgende samenstelling:

Tabel 1: Samenstelling van een vergelijkend monster (A) zonder toevoegsel en een monster (B) met toevoegsel van de uitvinding

Component	A (vgl.)	B
aggregaat 20 mm (kg)	16,8	16,8
aggregaat 10 mm (kg)	8,4	8,4
zand (kg)	10,0	10,0
Ordinary Portland Cement OPC (kg)	9,2	9,2
water	4,32	3,17
toevoegsel uitvinding (g)	0	15

- 15 Eerst werden water en, indien aanwezig, de samenstelling van de uitvinding gedurende 5 minuten gemengd. Vervolgens werden de aggregaten (grof materiaal (grint)) van 20 en 10 mm) toegevoegd en werd 2 minuten gemengd. Tenslotte werd het cement toegevoegd en 5 minuten gemengd.

Uit de mengsels werden blokken vervaardigd van 150 mm³ volgens BS 1881. Deze blokken werden na 7, 14, 28 en 56 dagen getest, zie voor de resultaten tabel 2:

Tabel 2: Lading bij breuk en druksterkte als functie van de tijd voor testmonsters A en B

Monster	dagen	massa g	dichtheid	lading bij breuk kN	druksterkte N/mm ²
A (vgl.)	7	7609	2250	766	34,0
A (vgl.)	14	7994	2370	937	41,5
A (vgl.)	28	7965	2360	1086	48,5
A (vgl.)	56	7979	2360	1170	52,0
B	7	7659	2270	1050	46,5
B	14	8072	2390	1188	53,0
B	28	8121	2410	1412	63,0
B	56	8106	2400	1473	65,5

Thermische stabiliteit

- 5 Om het gedrag bij hoge temperatuur te testen werden zowel monster A als monster B gedurende 2 uur in een oven van 105 °C geplaatst. Vervolgens werden de monsters naar een mofeloven van 250 °C overgebracht. Na ongeveer 30 minuten toen de moffeloven een temperatuur van ongeveer 460 °C had bereikt, explodeerde monster A. Monster B had geen schade.

10 Toepassing bij immobilisatie van bauxiet

- In de navolgende voorbeelden is het vermogen van de samenstelling volgens de uitvinding voor het immobiliseren van bauxiet onderzocht. Als basismaterialen werden rood bauxiet, een oranje- of roodbruine kleiachtige natte stof, bruine bauxiet, een roodbruine droge, korrelige stof, Portlandcement (32,5), de samenstelling volgens de uitvinding en kraanwater toegepast. De hoeveelheid water werd zodanig gekozen dat een verwerkbaar mortel werd verkregen. In tabel 3 zijn de hoeveelheden van de verschillende componenten weergegeven.

Tabel 3: Toepassing van toevoegsel bij de immobilisatie van bauxiet

Mortel 1	Gram	%	Delen
Rood Bauxiet (nat)	1500	88,9	100,0
Rood Bauxiet (droog)	(1049)		
Portland Cement	180	6,6	12,0
Toevoegsel uitvinding	7,5	0,3	0,5
Water - extra	30	(total water 451 + 30 = 481 gram)	

Vervolg tabel 3: Toepassing van toevoegsel bij de immobilisatie van bauxiet

Mortel 2	Gram	%	Delen
Rood Bauxiet (nat)	1573	88,9	143,0
Rood Bauxiet (droog)	(1100)		(100,0)
Portland Cement	132	10,7	12,0
Toevoegsel uitvinding	5,5	0,4	0,5
Water – extra	80	(total water 473 + 80 = 553 gram)	

Mortel 3	Gram	%	Delen
Bruin Bauxiet	1500	54,8	100,0
Portland Cement	180	6,6	12,0
Toevoegsel uitvinding	7,5	0,3	0,5
Water - extra	250	-	-

5

Van alle mortels werd een vormstuk vervaardigd van $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Na 64 dagen uitharden werden de lineaire expansiecoëfficiënten van de vormstukken gemeten.

Tabel 4: Expansiecoëfficiënten van de mortels van bauxiet (zie tabel 3)

Mortel	Gemiddelde lineaire expansiecoëfficiënt (m/m K)*
1. Rood nat	12,9
2. Rood droog	14,1
3. Bruin	16,1

* = massa/massa Kelvin

10

Daarnaast werd de invloed van natronloog (NaOH) op de vormstukken gemeten, waarbij de vormstukken 3 x 24 uur in een 30-procents NaOH-oplossing geplaatst werden. Beide materialen werden niet zichtbaar aangetast door de loogoplossing. In tabel 5 is de sterkte van de materialen na 28 dagen uitharden weergegeven:

15

Tabel 5: Sterkte van de mortels (zie tabel 3) na 28 dagen uitharden

Mortel	Dichtheid [kg/m ³]	Buig- en treksterkte [MPa]*	Statische elastici- teitsmodulus [MPa]	Druksterkte [MPa]	Druksterkte [MPa]
1	1950	4,7	6080	26,9	26,4
2	1940	4,6	5090	26,1	26,3
3	1930	4,8	5130	27,1	27,0
Gemid- deld	1940	4,7	5430	26,6	

* 1 MPa = 1 N/mm²

Er werden nog verdere testen uitgevoerd om de geschiktheid van het materiaal als bouwmate-
 5 riaal te onderzoeken. Er bleek dat de verkregen materialen volledig voldoen aan de
 Nederlandse en Engelse normen voor toepassing als constructiemateriaal.

Toepassing bij stabilisatie van grond

In het navolgende is de samenstelling volgens de uitvinding getest als grondstabilisator. Ter
 10 vergelijking zijn testen uitgevoerd met een commercieel product volgens de stand van de
 techniek op basis van alkali- en aardalkalibestanddelen (toevoegsel I). Het toevoegsel volgens
 de uitvinding is aangeduid als toevoegsel II.

Grondmonsters A en B werden samengesteld uit verschillende bestaande grondmonsters in
 15 een mechanisch laboratorium. De grondclassificatie van monster A en B werd uitgevoerd
 volgens DIN 18 123-4. Monster A is een mengsel van gravel en zand met een gehalte orga-
 nisch materiaal van 1,4 %. Grondsoort B is een gemengde korrelvormige grond met een ge-
 halte klei-slib (korrelgrootte 0,06 mm) van 42 %. Het gehalte organisch materiaal werd be-
 paald van een gedroogd monster van de grond met behulp van verlies bij verbranding volgens
 20 DIN 18 128-GL. De mechanische waarden van de grond worden aangegeven in de tabel 6.

Tabel 6: Grondmonsters voor stabiliteitstest

Monster	Natuurlijk watergehalte W_n %	grondclassificatie DIN 18196	onregelmatig- heidsgetal $U=d_{60}/d_{10}$	slib/klei <0.063 mm %	Verlies bij verbranding Vgl	grond
A	4,46	GW	28	1,52	14	gravel
B	15,6	GT	--	42	5,45	klei-gravel mengsel

Om de gunstigste omstandigheden voor het stabiliseren van de grond te bepalen, werden Proctor-testen uitgevoerd volgens DIN 18 127-P100X. Tijdens de laboratoriumproeven werden monsters samengeperst bij toenemende watergehaltes om de maximale droge dichtheid bij een optimaal vochtgehalte te garanderen.

Tabel 7 toont de testresultaten van de grond en de grond-cement-toevoegselmengsels. Er werden 4 verschillende Proctor-testen uitgevoerd voor het bepalen van een optimale Proctor-dichtheid van het onbehandelde grondmonster A en de stabilisatoren. De resultaten van deze Proctor-testen worden in de onderstaande tabel 7 weergegeven.

Tabel 7: Testresultaten van de grond tests met en zonder toevoegsel voor monster A (zie tabel 6)

Monster	A	A+PC 32,5	A+vgl. toevoegsel	A+toevoegsel uitvinding
cement gehalte %	0	10	10	10
Toevoegsel I (vgl.) 0.1%	-	-	x	-
Toevoegsel II 0.1%	-	-	-	x
natte dichtheid g/cm ³	2,03	2,14	2,13	2,13
optimaal watergehalte bij maximale droge dichtheid Wpr %	9,40	8,50	9,00	9,25

Op dezelfde wijze werd de optimale Proctor-dichtheid voor monster B bepaald. De resultaten van deze Proctor-test zijn in tabel 8 weergegeven.

Tabel 8: Testresultaten van de grond tests met en zonder toevoegsel voor monster B (zie tabel 6)

Monster	B	B-PC 32,5	B-toevoegsel vgl.	B-toevoegsel uitvinding
cement gehalte t.o.v. massa droge				
grond %	0	10	10	10
toevoegsel I (vgl.) 0,1%	-	-	x	-
toevoegsel II 0,1%	-	-	-	x
droge dichtheid g/cm ³	1,74	1,76	1,75	1,75
optimaal watergehalte bij maxi- male droge dichtheid Wpr %	16,50	17,60	17,25	17,60

Er werden verschillende stabilisatiemethoden gebruikt om de testmonsters te vervaardigen.

5 De grondmonsters A en B werden met de volgende materialen gestabiliseerd:

1. PC 32.5: stabilisatie met alleen cement
2. Stabilisatie met cement PC 32.5 en toevoegsel I volgens de stand van de techniek.
3. Stabilisatie met cement PC 32.5 en het toevoegsel II volgens de uitvinding.

10 Van de waterige oplosmiddelen van de stabilisatiemediums werden de pH-waarde en de elektrische capaciteit bepaald volgens DIN 38 404 C5 en DIN 38 404 C8. Deze waarden worden in tabel 9 weergegeven.

Tabel 9: Geleidbaarheid, pH en dichtheid van de waterige oplosmiddelen van de stabilisatiemediums

Toevoegsel	Water ver- houding	Temperatuur in ° C	Geleiding in mS	pH	Droge dichtheid in g/cm ³
PC 32,5	1 : 20	16.8	33.4	6 - 6,5	1,36
Stand v.d. techniek	1 : 20	16.8	44.7	7 - 7,5	1,20
Uitvinding	1 : 20	16.8	53.1	9 - 9,5	1,25

15 De druksterkte van grondmonsters A en B werd getest met cilindrische monsters met een hoogte van 120 mm en een diameter van 100 mm. De monsters werden gevormd met een cementgehalte van 10 % PC 32.5. De monsters werden geproduceerd volgens Proctor-test DIN

18 127-P100X met een optimaal watergehalte plus 2 % en in een vochtige ruimte opgeslagen. De voedingssnelheid tijdens het experiment was $0,1 \text{ N/mm}^2$ per seconde tot de maximale breeksterkte. De resultaten van de druksterkte-testen worden in de navolgende tabel samengevat.

5 Tabel 10: Druksterkte als functie van de tijd van de grondmonsters A&B (zie tabellen 7&8)

Monster nr.	cement %	breeksterkte KN	druksterkte N/mm^2	dagen	water gehalte	hoogte mm	massa nat g	dichtheid droog g/cm^3
A+PC 32,5								
MP 1	8	44,2	5,63	14	9,0	11,40	2052	2,103
MP 3	8	65,2	8,30	28	9,0	11,55	2111	2,136
A + toevoegsel stand van de techniek								
MP6	8	74,1	9,44	14	9,0	11,85	2133	2,103
MP4	8	87,2	11,10	28	9,0	11,60	2087	2,102
A + toevoegsel uitvinding								
MP8	8	91,2	11,61	14	9,0	11,20	2013	2,100
MP10	8	115,3	14,69	28	9,0	11,20	2001	2,088
B + PC 32,5								
PC 1	10	12,0	1,53	7	17,6	12,00	1940	1,751
PC 10	10	21,2	2,69	28	17,6	11,20	1817	1,757
B + toevoegsel stand van de techniek								
Geo /1	10	13,7	1,75	7	17,6	10,70	1718	1,738
Geo/11	10	39,7	5,05	28	17,6	11,20	1868	1,802
B + toevoegsel uitvinding								
GFX-1	10	15,5	1,97	7	17,6	11,50	1854	1,746
GFX-5	10	56,4	7,18	28	17,6	11,30	1815	1,740

10 Volgens Proctor-test DIN 18 127 werden monsters vervaardigd met een optimaal watergehalte met een hoogte van 200 mm en een diameter van 100 mm om de statische en dynamische elasticiteitsmodulus te bepalen. De elasticiteitsmodulus werd na 7, 14 en 28 dagen bepaald voor grondmonsters A en B met cement, het toevoegsel volgens de stand van de

techniek en het toevoegsel volgens de uitvinding met een voorberekend cementgehalte van 8 tot 10 %. De resultaten van de testen worden in tabel 11 getoond.

Tabel 11: Elasticiteitsmodulus als functie van de tijd van de grondmonsters A&B (zie tabellen 7&8)

Monster	cement %	dagen	E-modulus N/mm ²	Estat-modulus N/mm ²
A+ PC32,5	9	14	925	2.775
A + stand v.d. techniek	9	14	6.250	18.750
A + uitvinding	9	14	6.250	18.750
B+ PC 32.5-2	10	7	1.137	3.411
B+ stand v.d. techniek	10	7	2.778	8.334
B + uitvinding	10	7	3.125	9.375

5

Tabel 11 (vervolg): Elasticiteitsmodulus als functie van de tijd van de grondmonsters A&B (zie tabellen 7&8)

Monster	cement %	dagen	E-modulus N/mm ²	Estat-modulus N/mm ²
A+ PC32,5	9	28	1.610	4.830
A + stand v.d. techniek	9	28	8.333	24.999
A + uitvinding	9	28	8.333	24.999
B+ PC 32.5-2	10	28	2.170	6.510
B+ stand v.d. techniek	10	28	4.167	12.501
B + uitvinding	10	28	6.250	18.750

10 Er werd tevens een test uitgevoerd met zeewater (: 96,5 gew. % water, 3,5 gew. % geïoniseerd zout). Het uitgangsmateriaal bevatte woestijnzand, en na 64 dagen uitharden werd een cement van goede kwaliteit verkregen. De gemiddelde druksterkte was 6,95 N/mm² en de E-statisch was 2264,56 N/mm².

Voorbeeld van andere samenstelling

Een samenstelling volgens de uitvinding, die ook goede resultaten gaf bevatte de volgende componenten:

Component	hoeveelheid (gew. % van totale samenstelling)
NaCl (techn. puur)	31
NH ₄ Cl (techn. puur)	1
AlCl ₃ .6H ₂ O (extra puur)	3
KCl (techn. puur)	16
CaCl ₂ .2H ₂ O (techn. puur)	15
MgCl ₂ .6H ₂ O (techn. puur)	16
MgO (puur)	2
MgSO ₄ .7H ₂ O (techn. puur)	3
Na ₂ CO ₃ (techn. puur)	3
Zeoliet A4	2,5
Portland cement 52,5 R (Blain 530m ² /kg)	7,5

5

Het gebruik van deze samenstelling voor de aanleg van een weg, leverde een product met een hoge druksterkte op.

10 De samenstelling volgens de uitvinding heeft de volgende voordelen:

- Significant betere mechanische resultaten ten opzichte van uitsluiten cement gebonden producten.
- Verhoogde impermeabiliteit voor water
- Hogere thermische stabiliteit

- 15
- Bij cementtoepassingen is aanmaak met zout water mogelijk.
 - Duurzame consolidatie van zand en grond.
 - Langdurige stabilisatie en immobilisatie van chemische verontreinigingen.
 - Er kan gebruik worden gemaakt van ter plaatse aanwezige grondstoffen, waardoor minder aanvoer van grondstoffen noodzakelijk is.

- Bij gebruik in de wegenbouw zorgt de toepassing van de samenstelling voor een dusdanige verbetering van de stevigheid van de bodem dat dunnere asfaltlagen kunnen worden toegepast.
- Versnelde harding en daardoor besparing van (bouw)tijd.

5

Conclusies

1. Samenstelling voor het versterken van cement, welke bevat:
 - a) natriumchloride, kaliumchloride, magnesiumchloride, calciumchloride,
5 strontiumchloride, bariumchloride en/of ammoniumchloride;
 - b) aluminiumchloride; en
 - c) siliciumoxide en/of zeoliet en/of apatiet.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, welke van de componenten van groep a) ten minste
10 natriumchloride en calciumchloride bevat.
3. Samenstelling volgens conclusies 1 of 2, welke siliciumoxide en/of zeoliet bevat.
4. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, bevattende van groep a) 45 tot
15 90 gew.%; 1 tot 10 gew.% van groep b); en van de componenten van groep c) 1 tot 10
gew.%, op basis van het totale gewicht van de groepen a + b + c.
5. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij ten minste een deel van
het siliciumoxide en/of zeoliet is vervangen door cement, bij voorkeur Portlandcement.
20
6. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, welke voorts magnesiumoxide
en/of calciumoxide bevat.
7. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, bevattende natriumchloride,
25 kaliumchloride, magnesiumchloride, calciumchloride, ammoniumchloride,
aluminiumchloride, magnesiumoxide, siliciumoxide en/of zeoliet, en.
8. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, welke van de componenten van
groep c) alleen siliciumoxide bevat.
30

9. Samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies, welke voorts magnesiumwaterstoffosfaat, magnesiumsulfaat en/of natriumcarbonaat bevat.

10. Samenstelling volgens conclusie een van de voorgaande conclusies, welke bevat:

- | | |
|----|--|
| 5 | 10 tot 55 gew.% natriumchloride |
| | 5 tot 40 gew.% kaliumchloride |
| | 0,5 tot 5 gew.% ammoniumchloride |
| | 5 tot 40 gew.% magnesiumchloride |
| | 5 tot 45 gew.% calciumchloride |
| 10 | 1 tot 15 gew.% aluminiumchloride |
| | 0,5 tot 10 gew.% siliciumoxide |
| | 0,2 tot 8 gew.% magnesiumoxide |
| | 1,5 tot 10 gew.% magnesiumwaterstoffosfaat |
| | 1,5 tot 8 gew.% magnesiumsulfaat |
| 15 | 1 tot 10 gew.% natriumcarbonaat |
| | 0 tot 20 gew.% cement |

op basis van het totale gewicht van deze componenten.

11. Samenstelling volgens conclusie 10, welke bevat:

- | | |
|----|---|
| 20 | 15 tot 45 gew.% natriumchloride |
| | 8 tot 32 gew.% kaliumchloride |
| | 0,5 tot 2 gew.% ammoniumchloride |
| | 8 tot 32 gew.% magnesiumchloride |
| | 7,5 tot 30 gew.% calciumchloride |
| 25 | 1,5 tot 6 gew.% aluminiumchloride |
| | 0,5 tot 2 gew.% siliciumoxide |
| | 0,2 tot 4 gew.% magnesiumoxide |
| | 1,5 tot 6 gew.% magnesiumwaterstoffosfaat |
| | 1,5 tot 5 gew.% magnesiumsulfaat |
| 30 | 1 tot 6 gew.% natriumcarbonaat |
| | 3 tot 10 gew.% cement |

op basis van het totale gewicht van deze componenten.

12. Suspensie van een samenstelling volgens een van de voorgaande conclusies in water, welke, op basis van 1 deel samenstelling per 20 delen water, een pH heeft van 8-13.5.

13. Toepassing van een samenstelling volgens een van de conclusies 1 tot 11 of een suspensie volgens conclusie 12 voor:

5

- i. stabilisatie/modificatie van cement;
- ii. consolidatie van zand en/of grond zoals bij de bouw van wegen, dijken, funderingen en dergelijke;
- iii. het immobiliseren van verontreinigingen of slib;
- 10 iv. bij het injecteren van cementsamenstellingen, zoals grouting; en/of
- v. bij het vervaardigen van beton.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE	
		NO 43756	
Nederlands aanvraag nr. 1016892		Indieningsdatum 15 december 2000	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) Mega-Tech Engineering Consultancy B.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 36328 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl.7: C04B22/12			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl.7:	C04B		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1016892

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 7 C04B22/12

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 7 C04B

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198609 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1986-059199 XP002175239 & JP 61 011117 A (TANAKA Y), 18 Januari 1986 (1986-01-18) samenvatting ----	1-4, 11, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1997-481326 XP002175240 & CN 1 121 494 A (QI G), 1 Mei 1996 (1996-05-01) samenvatting ---- -/--	1, 3-6, 11, 12

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *Z* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

20 Augustus 2001

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Puetz, C

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1016892

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 2 929 729 A (HOMER F. WAGGONER) 22 Maart 1960 (1960-03-22) het gehele document ---	1,3,6, 11,12
A	FUJITA SADA0: "Soil solidifying agent" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, deel 97, nr. 26, XP000183951 ISSN: 0009-2258 samenvatting & JP 05 735743 A (FUJITA SADA0) 30 Juli 1982 (1982-07-30) ---	1,3,5,11
A	TAGUCHI YOSHIO ET AL.: "Strengthening of soil" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, deel 105, nr. 2, XP000183849 ISSN: 0009-2258 & JP 60 229984 A (NIPPON SOIL) 15 November 1985 (1985-11-15) ---	1,3,4,11
A	CH 496 528 A (T A MATERIALS INC) 30 September 1970 (1970-09-30) het gehele document ---	1-3
A	BE 413 484 A (J. GENIN ET AL.) het gehele document -----	1,3,6,11

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1016892

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
JP 61011117	A	18-01-1986	GEEN	
CN 1121494	A	01-05-1996	GEEN	
US 2929729	A	22-03-1960	GEEN	
CH 496528	A	30-09-1970	GEEN	
BE 413484	A		GEEN	