

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 882055 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 882055

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C04B 28/04
C04B 24/06
C04B 24/22
C04B 24/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 03.05.1988

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 03.05.1988

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 06.11.1988

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.05.1987 GB 8710605

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Sandoz AG**, Lichtstrasse 35, 4056 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Biagini, Stefano**, Italy, ITALIA, (IT)
2 • **Collepari, Mario**, Italy, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Papula Oy, Mechelininkatu 1 a, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hydraulinen sementti.
Hydraulisk cement.

HYDRAULINEN SIDEAINE - HYDRAULISKT BINDMEDEL

Keksintö koskee sementtiseoksia, jotka sisältävät juoksevuutta lisääviä aineita, so. pehmentäviä tai superpehmentäviä aineita.

Pehmentävät tai superpehmentävät aineet ovat kemiallisia lisäaineita, joita käytetään edullisesti laastissa tai betonissa lisäämään tuoreen sementtiseoksen juoksevuutta muuttumattomalla vesi/sementtisuhteella ja siten parantamaan seoksen työstettävyyttä ja helpottamaan sen sijoittamista paikalleen. Vaihtoehtoisesti samoja lisäaineita voidaan käyttää veden tarpeen vähentämiseksi säilytettäessä sama työstettävyyssaste vesi/sementtisuhteen pienentyessä parantaen täten kaikkia kovettuneen laastin tai betonin ominaisuuksia.

ASTM-standardien mukaisesti superpehmentimet kykenevät vähentämään sekoitettavan veden määrää ainakin 12 % vastaavan juoksevuuden aikaansaamiseksi, kun taas pehmentimet kykenevät vähentämään vesimäärää ainakin 5 %. Näitä lisäaineita voidaan lisätä sekoitettavaan veteen, kun valmistetaan tuoretta betoni- tai laastiseosta, tai ne voidaan lisätä etukäteen sementtiin sen valmistuksen yhteydessä siten, että ne ovat jo valmiina kuivassa sementissä.

Patenttihakemusjulkaisussa WO 87/02978 on kuvattu, miten pehmentimien tai superpehmentimien juoksevuutta tai veden tarvetta vähentävä vaikutus kasvaa, kun sementti on kostutettu ennen sekoitusta, ja vaatimus on kohdistettu menetelmään sementtiseoksen valmistamiseksi, jossa menetelmässä sekoitetaan hydraulinen sideaine, betonin täyteaines ja vesi ainakin yhden lisäaineen kanssa, joka lisäaine valitaan pehmentimistä ja superpehmentimistä. Menetelmälle on tunnusomaista se, että hydraulinen sideaine käsitellään vedellä ennen sekoitusvaihetta siten, että se pidättää vettä 0,1 - 10 p-%.

Laastit ja betonit ovat ensisijaisia sement-

tiseoksia. Hydraulinen sideaine voi olla Portland-sementti, aluminaattisementti tai seostettu sementti, esim. potsolaanisementti, kuonasementti tai muun tyyppinen sementti, jolloin Portland-sementti on ensisijainen. Edelleen edullinen sideaine on potsolaanisementti, joka on muodostettu jauhamalla klinkkeriä ja kalsiumsulfaattia yhdessä hiilivoimaloista saadun pohjatuhkan kanssa. Pohjatuhka, joka on sammutettu vedessä ja jonka vesipitoisuus on tavallisesti n. 20 - 30 p-%, kuivataan edullisesti vesipitoisuuteen alle 12 p-%, edullisesti 4 - 7 p-% ennen jauhamista. Pohjatuhka sisältää edullisesti yli 1 p-% palamatonta hiiltä ja alle 1 p-% sulfaatteja.

Soveliaat pehmentimet sisältävät glukonaatteihin, lignosulfonaatteihin ja hydroksyloituihin polymeereihin perustuvia tuotteita, kun taas soveliaat superpehmentimet sisältävät naftaleenisulfonaattiin tai melamiinisulfonaattiin ja formaldehydiin, polystyreenisulfonaatteihin ja hydroksiakrylaatteihin perustuvia kondensaatiotuotteita. Seos sisältää edullisesti ainakin yhtä superpehmentintä, edullisemmin kondensaattia, joka perustuu beta-naftaleenisulfonaattiin, joka on erityisesti kalsiumsuolamuodossa.

Myös muita lisäaineita, kuten sementtitekniologiassa konventionaalisia aineita, esim. kovettumista kiihdyttäviä tai hidastavia aineita, ilmaa betoniin sekoitettavia aineita, jäätymisenestoaineita, pigmenttejä, jne., voi sisältyä sementtipitoisiin seoksiin, jotka on valmistettu julkaisussa WO 87/02978 esitetyn keksinnön mukaisesti.

Juoksevuutta lisäävä aine (pehmentin tai superpehmentin) voidaan lisätä seokseen sekoitettavan veden mukana, tai se voi sisältyä kostutettuun sementtiin ennen veden sekoitusta. Julkaisun WO 87/02978 mukainen keksintö tuo lisäksi esiin hydraulisen sideaineen, joka sisältää ainakin yhtä lisäainetta, pehmentintä tai superpehmentintä, ja joka sisältää 0.1 - 10 p-% absor-

boitua vettä. Edullisesti sementissä olevan juoksevuutta lisäävän aineen määrä on 0.1 - 1 p-%, edullisemmin 0.2 - 0.5 p-% k.a. sementin painon perusteella laskettuna.

5 Tällainen sideaine voidaan kostuttaa ennen juoksevuutta lisäävän aineen lisääystä, tai kostutus voidaan suorittaa juoksevuutta lisäävää ainetta jo sisältävälle sideaineelle. Vaihtoehtoisesti sideaine
10 voidaan kostuttaa juoksevuutta lisäävän aineen vesiliuoksella siten, että kostutus ja juoksevuutta lisäävän aineen lisäys tapahtuu samanaikaisesti.

Hydraulisen sideaineen tai sementin kostutus suoritetaan saattamalla sementtiin, edullisesti jauhausvaiheen jälkeen, vettä nesteen, aerosolin tai höyryn
15 muodossa siten, että vettä absorboituu homogeenisesti 0.1 - 10 p-%, sopivasti 0.5 - 5 p-%, edullisesti 0.5 - 2 p-% sementin painosta. Nämä painoprosentit tarkoittavat adsorboitua vesimäärää eivätkä käytettyä vesimäärää. Vesi lisätään sementtiin edullisesti hienojakoisen nestesuihkun muodossa joko välittömästi jauhausprosessin jälkeen tai tietyn ajanjakson kuluttua.

On tunnettua, että juoksevuutta lisääviä aineita sisältävää kuivaa sementtiä voidaan valmistaa suihkuttamalla sementtiin lisäaineen vesiliuosta jauhausvaiheen aikana, kuten on kuvattu esim. patenttijulkaisuissa US 2 141 571 ja US 3 856 542. Kuitenkin, kuten
25 julkaisuissa on kuvattu, sementti on tällöin lämpötilassa, jossa vesi nopeasti haihtuu jättäen sementtipartikkeleihin kuivan juoksevuutta lisäävän aineen ilman, että valmiin tuotteen vesimäärä lisääntyy.

30 Julkaisun WO 87/02978 mukainen menetelmä on mahdollista toteuttaa lisäämällä vettä sellainen määrä tai sellaisessa lämpötilassa jauhausprosessin aikana, että osa vedestä jää valmiiseen tuotteeseen, mutta,
35 johtuen absorboituneen vesimäärän kontrolloinnin vaikeudesta, sementti on edullista kostuttaa jauhatuksen jälkeen.

Sementissä olevan veden optimimäärä vaihtelee kemiallisen ainekokoomuksen ja sementin hienojakoisuuden mukaan hienoksi jauhetun sementin vaatiessa tavallisesti enemmän vettä kuin karkeaksi jauhettu sementti.

- 5 Vesi absorboidaan sementtipartikkeleiden pinnalle pääasiassa hydratoitujen mineraalien etringiitin ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 31 \text{ H}_2\text{O}$) ja /tai monosulfaatin ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$) muodossa sellaisina määrinä, että se voidaan määrittää differentiaalmääritys kalorimetri-(DSC)-, differentiaaltermogravimetri-(DTG)- tai differentiaaltermaalialalyysi-(DTA)-menetelmillä.
- 10

- Julkaisun WO 87/02978 mukaisesti valmistetulla sementtiseoksella on seoksen työstettävyyden ja kovettuneen betonin tai laastin, esim. valmistettujen betonituotteiden, lujuusominaisuuksien erinomainen yhdistelmä. Tämä tulos on erityisen yllättävä, sillä tavallisesti on uskottu, että veden absorptio sementtiin olisi ei-toivottavaa ja sillä olisi negatiivisia vaikutuksia saadun betonin lujuuteen nähden (katso esim. S. Sprung
- 15
- 20 "Einfluss der Mühlenatmosphäre auf das Erstarren und die Festigkeit von Zement", Zement-Kalk-Gips 5 259-267 (1974) ja W. H. Duda "Cement data-book", Bauverlag GmbH, Wiesbaden ja Berliini ss. 155, viite).

- Nyt on havaittu, että hydraulisen sideaineen, joka sisältää ainakin yhtä superpehmenintä ja joka on
- 25
- kostutettu vedellä julkaisun WO 87/02978 mukaisesti, säilytysstabiilisuus paranee, kun siihen lisätään sekä veden tarvetta vähentävää että kovettumista hidastavaa ominaisuutta omaavaa yhdistettä. Tällaiset yhdisteet, johtuen niiden veden tarvetta vähentävistä ominaisuuksista, luokitellaan julkaisun WO 87/02978 mukaisesti määriteltujen pehmentimien luokkaan. Kovettumista hidastavaa ominaisuutta omaaviin pehmentimiin kuuluu hydroksikarboksyylilihapot ja niiden suolat, esim. glukonaatit,
- 30
- 35 karbohydraatit, esim. sokerit, kuten ruokosokeri ja glukoosi, ja lignosulfonaatit, joista glukoosi ja natriumglukonaatti, erityisesti glukoosi, ovat ensisijai-

sia.

Siten esillä olevan keksinnön mukainen hydrau-
linen sideaine sisältää ainakin yhtä lisäainetta, joka
valitaan superpehmentimistä, ainakin yhtä lisäainetta,
5 joka valitaan kovettumista hidastavista pehmentimistä,
ja vettä 0.1 - 10 p-%.

Edulliset superpehmentimet, vesimäärät, hyd-
raulisen sideaineen tyypit ja valmistusmenetelmät ovat
samoja kuin on kuvattu julkaisun WO 87/02978 kuvauk-
10 sessa edellä.

Sideaineen sisältämän, juoksevuutta lisäävän
aineen (superpehmentin + kovettumista hidastava pehmen-
nin) edullinen kokonaismäärä on 0.1 - 1 %, edullisemmin
0.2 - 0.5 % sementin kuivapainosta. Superpehmentimen
15 painosuhte kovettumista hidastavaan pehmentimeen nähden
on edullisesti 40:1 - 5:1, edullisemmin n. 20:1.

Esillä olevan keksinnön mukainen hydraulinen
sideaine valmistetaan edullisesti suihkuttamalla jauhet-
tuun Portland-sementtiin superpehmentimen ja kovettumis-
20 ta hidastavan pehmentimen vesiliuosta. Tämä voidaan
suorittaa laitteistolla, johon kuuluu käsittelemättömän
sementin varastosilo, vaaka sementin punnitsemiseksi;
suihkutuslaite, joka koostuu suihkutussäiliöstä, pumpus-
ta ja suutinpäästä; sekä sekoitinsäiliö, joka on varus-
25 tettu mekaanisella sekoittajalla, esim. aksiaalisella
roottorilla. Sementti punnitaan sekoitussäiliöön, suih-
kutussäiliö täytetään lasketulla määrällä lisäaineliuos-
ta, ja sementtiseosta sekoitetaan sekoittajalla liuosta
sementtiin suihkutettaessa. Sekoitus- ja suihkutuspro-
30 sessi pitäisi edullisesti kestää ainakin 1 - 3 min täy-
dellisen sekoittumisen ja sementtipartikkeleiden pinnan
ja veden välisen reaktion varmistamiseksi. Sekoituksen
jälkeen käsitelty sementti siirretään pneumaattisesti
tai mekaanisesti varastosäiliöön, josta se voidaan
35 toimittaa edelleen sekoittamista ja seoksen edelleen
käsittelyä (trick delivery) varten.

Suihkutettavassa liuoksessa olevan juoksevuutta

lisäävän aineen pitoisuus on edullisesti n. 10 p-% - 50 p-%, edullisemmin 30 - 40 p-%. Esim. kun käytetään 33 p-% liuosta, niin suihkutettava liuosmäärä on edullisesti 0.8 p-% - 1.5 p-% sementin painosta laskettuna, jolloin vesipitoisuus on 0.53 % - 1 % ja lisäainepitoisuus on 0.27 % - 0.5 %.

Jos hydraulinen sideaine, joka sisältää vain superpehmenntä ja joka on kostutettu julkaisun WO 87/02978 mukaisesti, altistetaan kostean ilman vaikutukselle, niin on havaittu, että suhteellisen lyhyen ajan kuluttua vesi-sementtisuhde, joka vaaditaan tuotamaan annetun konsistenssi(slump)arvon omaava seos, kasvaa huomattavasti, mistä seuraa saadun betonin puristuslujuuden pieneneminen. Tämä vaikutus estyy esillä olevan keksinnön mukaisen kovettumista hidastavan pehmentimen ansiosta.

Seuraavat esimerkit, joissa kaikki osat, suhteet ja prosentit on laskettu painosta, havainnollistavat keksintöä.

20 Vertailuesimerkki A

Korkean varhaisen lujuuden omaavaan Portlandsementtiin suihkutettiin 1.40 % verran 28.5 % beta-naf-taleenisulfonihappo/formaldehydikondensaatin kalsiumsuolan (superpehmenntä) vesiliuosta. Tuotteesta suljettiin yksi näyte ilmatiiviiseen säiliöön välittömästi suihkutuksen jälkeen, toinen näyte altistettiin ilman vaikutukselle 20°C lämpötilassa, 65 % suhteellisessa kosteudessa 24 h ajaksi ja kolmas näyte altistettiin ilmalle samalla tavoin 4 päivän ajaksi. Altistus ilmalle toteutettiin levittämällä sementti 1 cm paksuksi kerrokseksi pöydälle ilmastoidussa huoneessa.

Jokaisesta kolmesta näytteestä tehtiin betonia sementtipitoisuudella 350 kg/m³ sovittamalla vesipitoisuus siten, että lopullinen konsistenssiarvo oli 220 ± 10 mm. Puristuslujuus mitattiin 1 päivän, 7 päivän ja 28 päivän jälkeen.

Esimerkki 1:

Vertailuesimerkki A toistettiin suihkuttamalla
 sementtiin 1.40 % verran liuosta, joka sisälsi 26.0 %
 samaa superpehmenntä ja 2.5 % glukoosia 28.5 % super-
 5 pehmentimen sijasta.

Esimerkki 2:

Vertailuesimerkki A toistettiin suihkuttamalla
 sementtiin 1.40 % verran liuosta, joka sisälsi 26.0 %
 samaa superpehmenntä ja 2.5 % natriumglukonaattia
 10 28.5 % superpehmentimen sijasta.

Tulokset on annettu taulukossa.

Esimerkki 3:

a) Lisäaineliuos valmistetaan lisäämällä 3.0
 osaa 80 % glukoosin vesiliuosta 85.0 osaan 40 % beta-
 15 naftaleenisulfonihappo/formaldehydikondensaatti super-
 pehmentimen (BNS) vesiliuosta ja laimentamalla 12 osalla
 vettä. Saatu liuos sisältää 34.0 p-% kuivaa BNS ja 2.4
 p-% kuivaa glukoosia, kokonaiskiintoainepitoisuuden
 ollessa 36.4 % ja superpehmenntä : kovettumista hidas-
 20 tava pehmenntä -suhteen ollessa 14.1:1.

200 kg käsittelemätöntä Portland-sementtiä
 saatetaan aksiaalilla roottorilla, joka pyörii 100
 rpm, varustettuun sekoittimeen. Suihkutussäiliö täyte-
 tään 2 kg edellä mainitulla liuoksella ja liuos suih-
 25 kutetaan samanaikaisesti sekoittuvaan sementtiin 1 min
 aikana.

Käsitelty sementti siirretään varastosiiloon.
 Sementti omaa erinomaiset ominaisuudet 1 tai useamman
 viikon varastoinnin jälkeen.

30 b) Esimerkki 3 a) toistetaan käyttäen 1.5
 osaa glukoosiliuosta 3.0 osan sijasta ja laimentaan
 13.5 osalla vettä. Saadussa lisäaineliuoksessa on
 35.2 % kiintoainetta ja superpehmenntä : kovettumista
 hidastava pehmenntä -suhde on 28.3:1. Saatettaessa tämä
 35 lisäaineliuos sementtiin samassa suhteessa kuin esi-
 merkin 3 a) kohdalla saadaan samat hyvät tulokset.

c) Esimerkki 3 b) toistetaan käyttäen 1.5 osaa

kiinteää natriumglukonaattia glukoosiliuoksen sijasta. Valmis lisäaineliuos sisältää 35.5 % kiintoainetta ja sen superpehmennin : kovettamista hidastava pehmennin-suhde on 22.7:1.

- 5 Saatettaessa tämä lisäaineliuos sementtiin samassa suhteessa kuin esimerkin 3 a) kohdalla saadaan samat hyvät tulokset.

Taulukko

Esim.	% superpehennin	muu lisäaine	altistus- aika ilmalle	W/C suhde	konsis- tenssi (slump) (in)	puristuslujuus (MPa)		
						1 pv	7 pv	28 pv
A	0.4	-	-	0.40	8.0	33.5	63.5	72.5
			1 pv	0.58	8.0	14.0	31.0	42.0
			4 pv	0.59	8.5	12.5	30.5	41.0
			-	0.40	8.5	32.0	61.5	72.5
1	0.365	0.035 % glukoosi	1 pv	0.41	8.5	30.5	60.0	69.5
			4 pv	0.42	8.5	27.0	55.0	67.5
			-	0.40	8.0	25.5	58.5	70.0
			1 pv	0.44	8.0	21.0	49.5	60.5
2	0.365	0.035 % natrium- glukonaatti	4 pv	0.45	8.5	20.0	48.5	59.5

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Hydraulinen sideaine, t u n n e t t u
siitä, että sideaine sisältää ainakin yhtä lisäainetta,
5 joka valitaan superpehmentimistä, ainakin yhtä lisäai-
netta, joka valitaan kovettumista hidastavista pehmen-
timistä; ja joka sisältää 0.1 - 10 p-% vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydraulinen
sideaine, t u n n e t t u siitä, että sideaine sisältää
10 0.5 - 2 p-% vettä.

3. Hydraulinen sideaine, t u n n e t t u
siitä, että sideaine sisältää ainakin yhtä lisäainetta,
joka valitaan superpehmentimistä, ja ainakin yhtä lisä-
ainetta, joka valitaan kovettumista hidastavista peh-
15 mentimistä, ja joka tuottaa huiput määritettäessä dif-
ferentiaaalimäärityskalorimetrillä, jotka huiput vas-
taavat ettringiittiä ja monosulfaattia.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen
hydraulinen sideaine, t u n n e t t u siitä, että
20 sideaineen pohjana on Portland-sementti.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen
sideaine, t u n n e t t u siitä, että superpehmennin
sisältää sulfonoidun aromaattisen yhdisteen formalde-
hydrikondensaattia.

25 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen
hydraulinen sideaine, t u n n e t t u siitä, että
kovettumista hidastava pehmennin valitaan hydroksikar-
boksyylihapoista ja niiden suoloista, karbohydraateista
ja lignosulfonaateista.

30 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen hydraulinen
sideaine, t u n n e t t u siitä, että kovettumista
hidastava pehmennin on glukooosi tai natriumglukonaatti.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen
hydraulinen sideaine, t u n n e t t u siitä, että
35 superpehmentimen painosuhte kovettumista hidastavaan
pehmentimeen nähden on 40:1 - 5:1.

9. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista

1 - 8 mukaisen hydraulisen sideaineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jauhettuun hydrauliseen sideaineeseen suihkutetaan superpehmentimen ja kovettumista hidastavan pehmentimen vesiliuos.

- 5 10. Menetelmä hydraulisen sideaineen, t u n n e t t u siitä, että sideaine sisältää superpehmentintä ja 0.1 % - 10 % vettä, varastointistabiilisuuden parantamiseksi, jolloin hydrauliseen sideaineeseen lisätään kovettumista hidastavaa pehmentintä.