

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/28794 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 7/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB01/02488

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM 741/2000 5. Oktober 2000 (05.10.2000) AT

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **KO, Suz-Chung** [—/CH]; Unterer Haldenweg
21A, CH-5600 Lenzburg (CH).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(74) Anwalt: **HAFFNER, Thomas, M.**; Schottengasse 3a,
A-1014 Wien (AT).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

(54) Title: SLAG CEMENT

(54) Bezeichnung: SCHLACKENZEMENT

(57) Abstract: The invention relates to a slag cement having an improved early strength and containing aluminosilicates, blast furnace slag, clinker and CaSO₄. The inventive slag cement is characterized by comprising a content of 70 to 95 wt. % blast furnace slag provided in ground form with > 4500 Blaine (cm²/g), whereby up to half of this proportion can be substituted by aluminosilicates such as fly ash, alumina, marl or the like. The slag cement also comprises 0.1 to 2 wt. % clinker, sulfate provided in quantities of less than 5 wt. %, calculated as SO₃, and 0.3 to 1 wt. % of a superliquifier such as naphthalene sulfonate.

(57) Zusammenfassung: Ein Schlackenzement mit verbesserter Frühfestigkeit, enthaltend Aluminosilikate, Hochofenschlacke, Klinker und CaSO₄, weist einen Gehalt von 70 bis 95 Gew.-% in gemahlener Form mit > 4500 Blaine (cm²/g) eingesetzter Hochofenschlacke, welcher Anteil zu höchstens der Hälfte durch Aluminosilikate wie Flugasche, Tonerde, Mergel od. dgl. substituiert werden kann, 0,1 bis 2 Gew.-% Klinker, Sulfat in Mengen von unter 5 Gew.-%, berechnet als SO₃, und 0,3 bis 1 Gew.-% eines Superverflüssigers, wie z.B. Naphtalinsulfonat auf.



WO 02/28794 A2

- 1 -

Schlackenzement

Die Erfindung bezieht sich auf einen Schlackenzement mit verbesserter Frühfestigkeit, enthaltend Hochofenschlacke, Aluminosilikate, Klinker und CaSO_4 .

Schlackenzemente sind bereits seit längerer Zeit in unterschiedlichen Zusammensetzungen bekannt. Schlackenzemente enthalten üblicherweise maximal 50 Gew.% Hochofenschlacke. Üblicherweise enthalten derartige Schlackenzemente oder Hüttenzemente etwa 15 Gew.% CaSO_4 , um vertretbare Frühfestigkeiten zu erreichen. Der Kalziumsulfat- bzw. Anhydritgehalt ist hierbei bestimmend für das Ausmaß der Frühfestigkeit, wohingegen durch die Hydratation von Hochofenschlacke eine entsprechende Festigkeit nach dem vollständigen Aushärten sichergestellt wird. Derartige Schlackenzemente bzw. Hüttenzemente erhalten neben Schlackensand und Gips in der Regel auch etwa 5 Gew.% Klinker.

Um vertretbare Frühfestigkeiten zu erhalten, wurden bei den bisherigen Hüttenzementen nicht mehr als 50 % Hochofenschlacke und etwa 15 % Kalziumsulfat bzw. Anhydrit eingesetzt, wobei der Klinkerzusatz für den Beginn der Aushärtung als entscheidend angesehen wurde.

Hüttenzemente einer derartigen Zusammensetzung werden bereits seit über 60 Jahren mit nur geringen Modifikationen produziert. In der gleichen Zeit hat sich die Zusammensetzung von Hochofenschlacken weitestgehend verändert, sodaß bei unveränderter Zusammensetzung die ursprünglichen Frühfestigkeiten nicht mehr ohne weiteres erreicht werden konnten.

Um die Frühfestigkeit zu steigern ist es prinzipiell denkbar, den Kalziumsulfat- bzw. Anhydritanteil anzuheben. Bei derartigen supersulfatierten Zementen ist allerdings in der Regel eine zusätzliche Aktivierung erforderlich. Alkaliaktivierung stellt einen bedeutenden Kostenfaktor bei derartigen Zementzu-

- 2 -

sammensetzungen dar. Alkaliaktivierte supersulfatierte Zemente mit hohen Anteilen an Zementofenstäuben sind in der WO 00/00447 beschrieben. Bei derartigen Zementen wurde bereits vorgeschlagen, einen Teil der Hochofenschlacke durch Flugasche oder Tone mit mehr als 5 Gew.% Al_2O_3 zu ersetzen, wobei zur Erzielung der gewünschten Festigkeitseigenschaften Alkalimetallsalze und Alkalihydroxide zur Aktivierung und CaSO_4 in Mengen von mehr als 5 Gew.% zugesetzt wurden.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, einen Hüttenzement der eingangs genannten Art zu schaffen, mit welchem hohe Frühfestigkeiten bei geringem CaSO_4 - bzw. Anhydritgehalt erzielt werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe ist der erfindungsgemäße Schlackenzement bzw. Hüttenzement im wesentlichen gekennzeichnet durch einen Gehalt von 70 bis 95 Gew.% in gemahlener Form mit > 4500 Blaine (cm^2/g) eingesetzter Hochofenschlacke, welcher Anteil zu höchstens der Hälfte durch Aluminosilikate wie Flugasche, Tonerde, Mergel od. dgl. substituiert werden kann, 0,1 bis 2 Gew.% Klinker, Sulfat in Mengen von unter 5 Gew.%, berechnet als SO_3 , und 0,3 bis 1 Gew.% eines Superverflüssigers, wie z.B. Naphtalinsulfonat. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der Anteil an entsprechend fein vermahlener Hochofenschlacke wesentlich gesteigert werden kann und eine entsprechende Frühfestigkeit bei wesentlich verringertem Kalziumsulfatanteil erzielt werden kann, wenn 0,3 bis 1 Gew.% eines Superverflüssigers wie Naphtalinsulfonat zugesetzt werden und gleichzeitig der Klinkeranteil reduziert wird, sodaß bei verringerter Menge an Kalziumsulfat und verringerter Menge an Klinker im Ausmaß von 0,1 bis 2 Gew.% überraschend hohe Frühfestigkeiten beobachtet wurden. Dieser unerwartete Effekt wird teilweise darauf zurückgeführt, daß durch den Zusatz des Superverflüssigers, wie z.B. Naphtalinsulfonat, mit wesentlich geringeren Wasser-Zement-Verhältnissen gearbeitet werden kann, ohne daß die Fließeigenschaften verloren gehen. Gleichzeitig dürfte die Absenkung des Klinkergehaltes gegenüber konventionellen Zusammensetzungen dazu führen, daß Al_2O_3 aus dem Hoch-

- 3 -

ofenschlackenanteil bzw. den Aluminosilikaten, welcher mit Sulfat reagiert, Ettringit als Hydratationsprodukt ausbildet, welches die Frühfestigkeit wesentlich verbessert. Ein höherer Klinkeranteil führt notwendigerweise zu einem höheren CaO-Anteil, und dies dürfte zu einer Inhibition der Al_2O_3 -Auflösung und damit zu einer schlechteren Entwicklung der Frühfestigkeit führen. Ein gänzlicher Verzicht auf Klinker hat allerdings eine wesentliche Verschlechterung der Frühfestigkeit zur Folge. Gleichzeitig wird mit der Beschränkung des CaSO_4 -Anteils auf Werte von weit unter 15 % sichergestellt, daß eine kostenintensive und aufwendige Alkaliaktivierung zur Erhöhung der Frühfestigkeit entbehrlich wird. Insgesamt hat es sich auch als überraschend herausgestellt, daß Hochofenschlacke in Mengen bis zu 95 Gew.% eingesetzt werden kann ohne Verlust der Frühfestigkeit, wenn gleichzeitig die Randbedingungen für den Klinkergehalt und den Sulfat-Gehalt sowie den Anteil an Superverflüssiger eingehalten werden. Für die Festigkeitsentwicklung ist es von ausschlaggebender Bedeutung, einen entsprechend feinen Hochofenschlackensand einzusetzen, und es wird daher erfindungsgemäß die Zementmischung so gestaltet, daß Hochofenschlacke in gemahlener Form mit > 4500 Blaine (cm^2/g) eingesetzt ist. Ein derartiger fein vermahlener Schlackensand hat gemeinsam mit geringen Anteilen des Superverflüssigers, und insbesondere von Naphtalinsulfonat in Mengen von 0,3 bis 1 Gew.%, eine besonders gute Verarbeitbarkeit der Mischung zur Folge, wobei hohe Frühfestigkeiten und hohe Endfestigkeiten erzielt werden. Um die Ettringitbildung zu fördern, muß, wie bereits eingangs erwähnt, die Menge an Gips bzw. Kalziumsulfat oder Anhydrid entsprechend beschränkt werden.

30

Mit Vorteil enthält der erfindungsgemäße Hüttenzement bzw. Schlackenzement Klinker in einer Menge von etwa 1 Gew.%.

Besonders hohe Endfestigkeiten und eine sehr gute Verarbeitbarkeit kann dadurch sichergestellt werden, daß Hochofenschlacke mit > 5000 cm^2/g Blaine eingesetzt ist, wobei bevorzugt Gips in Mengen von < 5 Gew.% eingesetzt ist.

35

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Festigkeitsentwicklung verschiedener Zusammensetzungen näher erläutert.

- 5 In der Zeichnung zeigen Fig.1 den Festigkeitsverlauf einer Mischung aus Hochofenschlacke und 10 % CaSO_4 in Abhängigkeit vom Klinkeranteil, Fig.2 den Festigkeitsverlauf von Hochofenschlacke, 10 % Gips und 0,7 % Naphtalinsulfonat in Abhängigkeit vom Klinkeranteil und Fig.3 den Festigkeitsverlauf eines
10 erfindungsgemäßen Schlackenzementes mit Hochofenschlacke, 5 % CaSO_4 und 0,7 % Naphtalinsulfonat in Abhängigkeit vom Klinkergehalt in Gew.%.

In Fig.1 wurde Hochofenschlacke mit einer Mahlfeinheit von
15 5000 cm^2/g Blaine mit 10 % Gips versetzt und Klinker beigemengt. In Fig.1 sind drei Kurven für das Festigkeitsverhalten in Abhängigkeit vom Klinkeranteil nach 1 Tag, nach 2 Tagen und nach 7 Tagen aufgezeichnet, und es ist ersichtlich, daß maximale Endfestigkeiten im Bereich zwischen 1 und 2 Gew.%
20 Klinker erzielt werden können. Diese Mischung zeichnete sich allerdings durch ungünstige Verarbeitungseigenschaften aus und erforderte ein relativ hohes Wasser-Zement-Verhältnis.

Bei den Mischungen nach Fig.2 und 3 wurden je 5 Gew.% Gips
25 eingesetzt. Mit einem Zusatz von 0,7 Gew.% Naphatlinsulfonat wurde eine höhere Frühfestigkeit mit einem Maximum zwischen 1 und 2 Gew.% Klinker bei gleichzeitig höherer Endfestigkeit, wie in Fig.3 dargestellt, beobachtet.

30 Insgesamt zeigte sich somit überraschenderweise, daß bei einer Beschränkung des Klinkeranteiles auf Werte zwischen 1 und 2 % und gleichzeitig geringem Gipsanteil ein leicht zu verarbeitender Schlackenzement mit Hochofenschlackensandanteilen zwischen 85 und 89 Gew.% erzielt werden konnte. Abweichend von
35 der bisherigen Meinung, daß für die Frühfestigkeit nur ein erhöhter Kalziumsulfat- bzw. Anhydritanteil verantwortlich sein kann, gelingt es somit mit der erfindungsgemäßen Zusammen-

- 5 -

setzung eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Frühfestigkeiten bei wesentlich geringerem Kalziumsulfatanteil zu erzielen.

- 6 -

Patentansprüche:

1. Schlackenzement mit verbesserter Frühfestigkeit, enthaltend Aluminosilikate, Hochofenschlacke, Klinker und CaSO_4 , gekennzeichnet durch einen Gehalt von 70 bis 95 Gew.% in gemahlener Form mit > 4500 Blaine (cm^2/g) eingesetzter Hochofenschlacke, welcher Anteil zu höchstens der Hälfte durch Aluminosilikate wie Flugasche, Tonerde, Mergel od. dgl. substituiert werden kann, 0,1 bis 2 Gew.% Klinker, Sulfat in Mengen von unter 5 Gew.%, berechnet als SO_3 , und 0,3 bis 1 Gew.% eines Superverflüssigers, wie z.B. Naphtalinsulfonat.
2. Schlackenzement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Klinker in einer Menge von etwa 1 Gew.% eingesetzt ist.
3. Schlackenzement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Hochofenschlacke mit > 5000 cm^2/g Blaine eingesetzt ist.

1/1

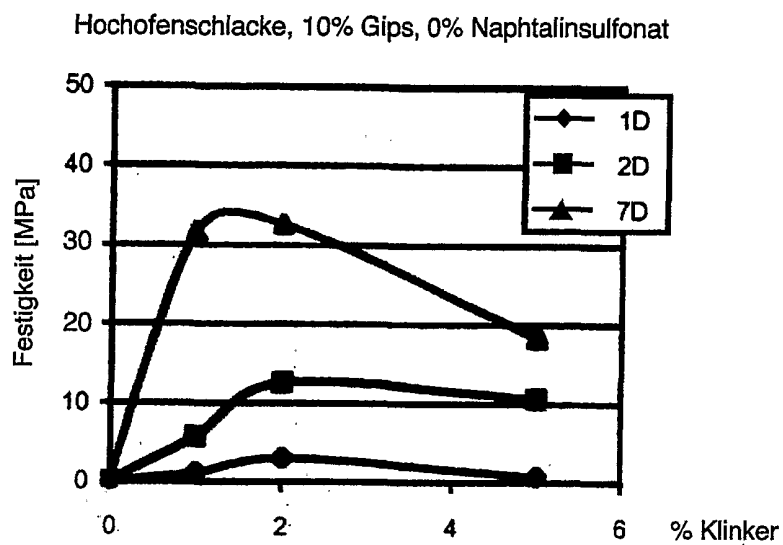


Fig. 1

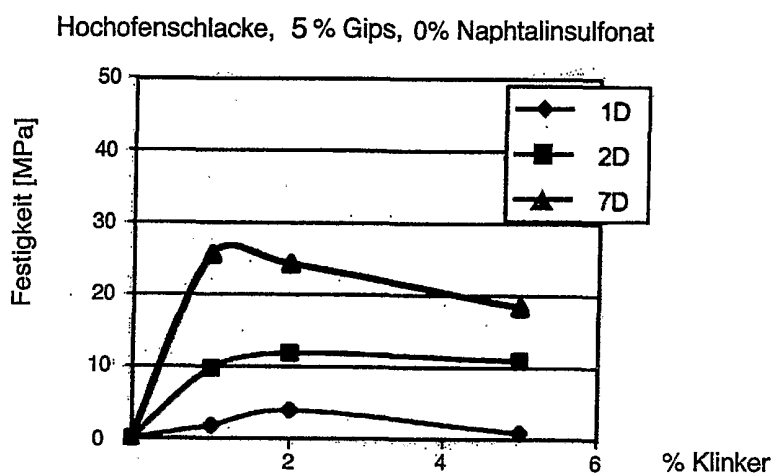


Fig. 2

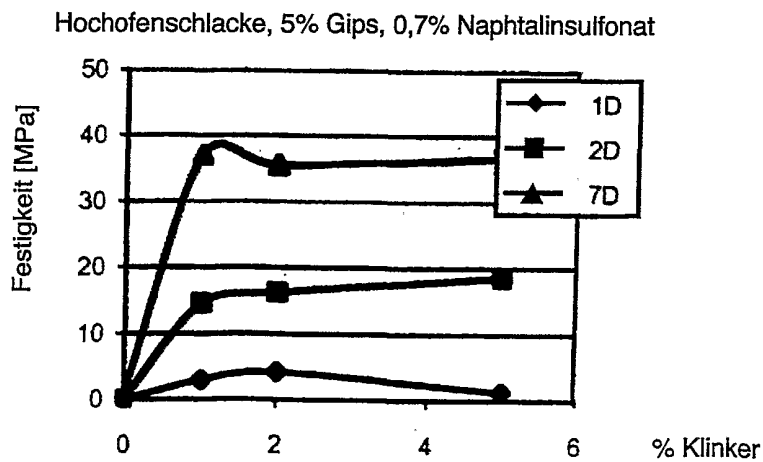


Fig. 3