

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144939 B

- (21) Ansøgning nr. 2628/76 (51) Int.Cl.³ C 04 B 13/28
(22) Indleveringsdag 11. jun. 1976
(24) Løbedag 11. jun. 1976
(41) Alm. tilgængelig 14. dec. 1976
(44) Fremlagt 12. jul. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 13. jun. 1975, 84134/75, IT

(71) Ansøger MASTER BUILDERS (EUROPE) N.V., Oostham, BE.

(72) Opfinder Mario Collepari, IT.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling
af cementprodukter med høj
styrke.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af cementprodukter med høj styrke (dvs. under dannelse af f.eks. en cementpasta, en mørtel, en betonblanding eller et lignende hærdende bindemiddel, især til brug indenfor byggeriet), ved hvilken man til en blanding af vand, cement og eventuelt tilslag tilsætter en additiv-blanding, som indholder en polymer frembragt ved polykondensation af et aldehyd med en sulfonsyre fra den aromatiske række, i fri syreform eller som salt, og som er opløselig i vand, hvorefter blandingen hærdes.

Den mekaniske styrke R hos en beton samt vægtforholdet mellem vand og tilstedeværende cement i blandingen (w/c) er

DK 144939 B

indbyrdes forbundne ved nedenstående udtryk, der normalt betegnes Abrams lov

$$R = \frac{K_1}{K_2^{w/c}}$$

hvor K_1 og K_2 er konstanter, der afhænger af typen af indifferent tilslag og bindemiddel, forholdet mellem indifferent tilslag og bindemiddel samt temperaturen og hærningstiden.

Det er også kendt i blandinger af uorganiske bindemidler at indføre additiver, som gør blandingen mere fluid, for der ved at nedbringe mængden af blandingsvand og således forøge den frembragte betons mekaniske styrke.

Således er det faktisk velkendt til blandinger af hydraulisk cement, fyldstoffer og vand at tilsætte forskellige sammensætninger, der skal forbedre cementprodukternes egenskaber på forskellig måde. Det er f.eks. til forbedring af deres plasticitet blevet foreslået at benytte følgende additiv: en sulfonsyreforbindelse indeholdende flere aromatiske grupper forenet med en aliphatisk gruppe, typisk et kondensationsprodukt af naphthalen-sulfonsyre med formaldehyd, jfr. dansk patentskrift nr. 52.986, dextran med en molekylvægt over 5000, jfr. svensk patentskrift nr. 168.958, eller carboxymethylcellulose, jfr. fransk patentskrift nr. 1.543.999. Endvidere er det blevet foreslået at tilsætte en vandopløselig alkaliforbindelse og et vandopløseligt kulhydrat såsom melasse, sukker eller stivelse for at opnå let ekstruderede, sammenhængende, plastiske, hydrauliske cementblandinger, jfr. US-patentskrift nr. 3.857.715.

På den anden side har man anvendt additivblandinger af forskellig sammensætning til cementblandinger for at forbedre disses fluiditet: således f.eks. saccharose, natriumlignosulfonat og natriumpyrophosphat, jfr. fransk patentskrift nr. 1.543.999 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.322.707.

Det har nu vist sig, at man samtidigt med at forbedre den friske cementblandings fluiditet kan forøge den færdige betons mekaniske egenskaber kraftigt og i særdeleshed den udviklede trykstyrke. Der er herved tale om en overadditiv eller synergistisk virkning, idet de anvendte additivkomponenter hver for sig ikke udvikler så stor virkning, at summen heraf når op på dette niveau. Det antages, at denne stigning

i mekanisk styrke ikke blot skyldes nedbringning af vand/cementforholdet, men tillige må ses i større hydratiseringsgrad hos cementen.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der til blandingen tilsættes 0,01-3% beregnet på bindemidlets vægt af en additiv-blanding med sammensætningen 5-99,8% af det nævnte aldehydsulfonsyrepolykondensat og 0,2-95% af et stivelseshydrolyseprodukt frembragt ud fra et vegetabilsk råmateriale såsom majs, hvede, ris eller kartoffel samt evt. op til 65% uorganisk vandopløselig elektrolyt.

Sådanne uorganiske elektrolytter, som er opløselige i vand, sættes eventuelt til additiv-blandingen (som komponent nr. 3) for til slut at forbedre det friske bindemiddels flydeevne og sammenhængskraft samt det hærdede cementprodukts styrkeegenskaber.

Med fordel kan additiv-blandingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen sættes til en betonblanding i et omfang på 0,1 til 1%, beregnet på bindemidlets vægt. Herved fås de bedste resultater blandt de i udførelseseksemplerne som helhed anførte.

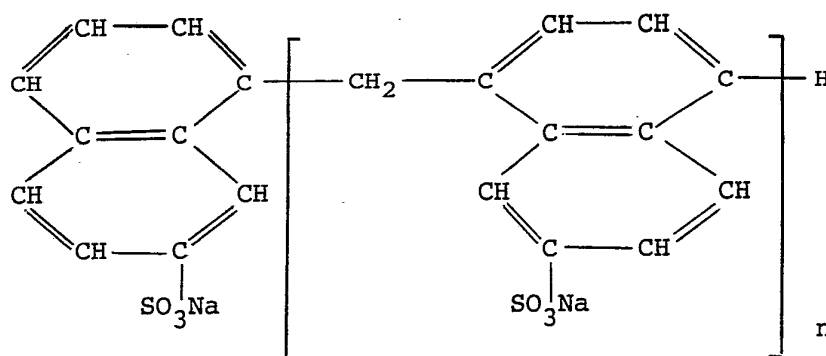
Den foreliggende opfindelse skal herefter tydeliggøres med hensyn til den almene sammensætning ved gennemgang af visse udførelsesformer i en række illustrerende eksempler.

Således som anført består fremgangsmåden ifølge opfindelsen i, at man til blandingen af vand, bindemiddel og tilslag tilsætter en blanding, som omfatter

en polymer frembragt ved polykondensation af et aldehyd med en sulfonsyre fra den aromatiske række i fri form eller saltform, og som er opløselig i vand (komponent nr. 1),

et stivelseshydrolyseprodukt frembragt ud fra ethvert vegetabilsk råmateriale såsom majs, hvede, ris, kartoffel osv. (komponent nr. 2) og eventuelt en vandopløselig elektrolyt (komponent 3).

Komponent nr. 1 består fortrinsvis af polykondensatet af formaldehyd med natriumnaphthalensulfonat af type α eller type β eller en blanding af disse to. Den kan gengives ved formelen I



hvor n er et helt tal, f.eks. 1, 2, 3 osv., hvilket afhænger af kondensationsbetingelserne. Et velegnet kommercielt produkt fås således ifølge ovenstående danske patentskrift ved kondensation af ca. 200 vægtdele sulfoneret naftalin med ca. 50 vægtdele formaldehyd ved ca. 80-100°C i ca. 22 timer efterfulgt af neutralisation med natriumhydroxid. Som komponent nr. 2 anvendes fortrinsvis polyglucosaccharid fremstillet ved syrehydrolyse, termisk hydrolyse eller enzymatisk hydrolyse af stivelse, der fås fra et vegetabilsk råmateriale, da dette har vist sig at give den stærkeste synergistiske virkning, såsom hydrolyseret majs-, hvede-, ris-, eller kartoffelstivelse, og som fortrinsvis indeholder polysaccharider med en polymerisationsgrad mellem 3 og 7 glucoseenheder, hvilket giver udtalt synergisme, jfr. resultaterne i eksempel 1 og 3, i særdeleshed da mange kommercielt tilgængelige hydrolyserede stivelser, der ofte indeholder ca. 30 vægt-% polysaccharider indeholdende 3 til 7 glucoseenheder, herved er velegnede og billige nok.

Komponenterne nr. 1 og 2 er navnlig tilstede i binære additiv-blandinger indenfor det foretrukne sammensætningsinterval efter vægt:

Komponent nr. 1 40 - 95% og

Komponent nr. 2 5 - 60%, som ligeledes ifølge eksempel 1 og 3 har vist sig at give kraftig synergisme.

Den således frembragt additiv-blanding sættes til cementblandingen i en udstrækning på 0,01 til 3%, men fortrinsvis på 0,1 til 1,0% af bindemidlets vægt, idet bindemidlet kan være Portlandcement med eller uden puzzolan, flyveaske, formalet kvarts højovnsslagge, aluminiumcement, gips eller andre uorganiske bindemidler.

Med denne cementblanding kan man fremstille selvudjævnende vådbeton dvs. vandige betonblandinger med høj fluiditet (20-25 cm sætning), men med et meget lavt forhold mellem vand og cementbinder, med et negligerbart tab i bearbejdelighed som funktion af tiden og med en usædvanlig høj styrke efter hærkning til færdig beton og overraskende højere sammenlignet med i øvrigt samme type beton, men uden tilsætning af den særlige additiv-blanding eller fremstillet med kun en enkelt komponent.

I de tilfælde, hvor man kræver særlige egenskaber med hensyn til det hærdede cementprodukts mekaniske styrke, kan en uorganisk vandopløselig elektrolyt tilsættes, fortrinsvis som en alkalimetal og/eller ammoniumforbindelse, til additiv-blandingen af komponent nr. 1 og komponent nr. 2. Herved opnås god fluiditet i den friske bindemiddelblanding og høj styrke hos det hærdede cementprodukt. Disse fordele bliver særlig udtalte, hvis hærkningen udføres under damp eller i autoklav. Denne elektrolyt (komponent nr. 3) består fortrinsvis af et carbonat, bicarbonat, chlorid, sulfat, nitrat, nitrit, phosphat, pyrophosphat, metaphosphat, polyphosphat, borat eller hydroxid af alkalimetal, fortrinsvis natrium, eller ammonium eller af en blanding af disse. Det foretrækkes således, at man til blandingen tilsætter natriumsulfat, der frembyder store fordele i henseende til fluiditet og styrke, jfr. eksempel 7. Tilsvarende forhold gør sig gældende for brugen af alkalimetal- og/eller ammoniumhydroxid, især natriumhydroxid som komponent nr. 3, jfr. resultaterne i eksempel 2, 3 og 5, der også demonstrerer, hvilke ternære additivblandinger, der i henseende til sammensætning giver de bedste resultater. Derfor foretrækkes at anvende en ternær additivblanding med følgende sammensætning beregnet på bindemidlets vægt: 5-99,7%, fortrinsvis 30-90% polykondensat, 0,2-65%, fortrinsvis 1-10% stivelseshydrolysat og 0,1-65%, fortrinsvis 5-40% elektrolyt.

Skønt brugen af de enkelte komponenter er kendt hver for sig ved fremstillingen af visse cementholdige produkter, jfr. ovenstående patentskrifter, viser følgende eksempler dog, hvorledes anvendelsen af additivblandinger omfattende komponent nr. 1 og komponent nr. 2 eller omfattende komponenterne nr. 1, nr. 2 og nr. 3 under bevarelse af konstant forarbejdelighed hos den friske cementblanding tilvejebringer egenskaber, der er usædvanlig gode sammenlignet med den opførsel, der kan opnås med de enkelte additiver alene, og som er overraskende meget bedre eller

højere sammenlignet med de egenskaber, der opnås med i øvrigt samme beton, men helt uden tilsætning af disse additiver.

Eksempel 1.

Følgende materialer sammenblandes:

sand	23,35 kg
grus (maksimal diameter 12,7 mm)	23,35 kg
Portlandscement med høj styrke ifølge italiensk standard	10,0 kg

Til den således fremkomne blanding af faste stoffer tilsættes i varierende procentdele komponenterne nr. 1 og nr. 2, og dernæst tilsættes en tilstrækkelig mængde vand til at få en konstant forarbejdelighed svarende til $22 \pm 0,5$ cm sætning. Med disse blandinger fremstilles prøveterninger (10x10x10 cm), som dernæst hærdes ved 20°C og relativ fugtighed 65%.

På de terningformede prøvelegemer, som fremstilles med de forskellige blandinger og hærdes i 3,7 henholdsvis 28 dage, foretages styrkeprøver med de i nedenstående tabel I anførte resultater.

Tabel I:

Styrke hos beton fremstillet ifølge eksempel 1.

Komponent nr. 1 %	Komponent nr. 2 %	Blanding/ Cement %	Vand/ Cement	Sætning (cm) $\pm 0,5$	Trykstyrke (kg/cm ²)		
					3 dage	7 dage	28 dage
100	0	0,386	0,425	22	332	454	630
90	10	0,386	0,415	22	364	514	690
80	20	0,386	0,420	22	332	495	740
70	30	0,386	0,420	22	329	535	785
60	40	0,386	0,425	22	257	502	810
0	100	0,386	0,437	22	12	414	580
100	0	0,579	0,360	22	456	591	780
90	10	0,579	0,360	22	423	626	826
80	20	0,579	0,350	22	369	636	835
70	30	0,579	0,360	22	243	632	884
60	40	0,579	0,360	22	159	635	920
0	100	0,579	0,420	22	5	33	120
0	0	0	0,560	22	193	275	383

Komponent nr. 1: polykondensat med formlen I, der fås ud fra natriumsaltet af β -naphthalensulfonsyre ($C_{10}H_7SO_3Na$) med formaldehyd (CH_2O).

Komponent nr. 2: hydrolyseret stivelsessirup indeholdende 40% polysaccharider med 3-7 glucoseenheder.

De i tabel I anførte data viser den synergistiske virkning, som opnås med blandingen af komponenterne nr. 1 og nr. 2 ifølge opfindelsen, der ved konstant bearbejdelighed tillader opnåelse af styrker efter 7 dage og frem for alt efter 28 dages hærkning, der ellers ikke lader sig opnå med komponent nr. 1 eller med komponent nr. 2 alene.

Eksempel 2.

Formålet med det foreliggende eksempel er at vise den forøgede fluidiseringsvirkning, der fås med blandingen ifølge opfindelsen, hvori der til komponenterne nr. 1 og nr. 2 ifølge eksempel 1 tillige sættes en komponent nr. 3, nærmere betegnet natriumcarbonat. Udviklingen af denne komponentblandings fluidiseringskraft bedømmes ved at måle udspreddingen på et bord med fald (UNI Standard) af en mørtel fremstillet ifølge italiensk lov vedrørende hydrauliske bindemidler (G.U. nr. 180 af 17.7.1968, D.M. 3.6.1968, artikel 10), dvs. indeholdende 450 g cement, 225 g vand og 1350 g Torre del Lago sand. De herved opnåede resultater er anført i nedenstående tabel II.

Tabel II:

Cementmørtlers fluiditet bedømt ved deres udspreddning				
Komponent nr. 1 (%)	Komponent nr. 2 (%)	Komponent nr. 3 (%)	Blanding/ cement (%)	Udspreddning (mm)
---	---	---	0,0	90
100	---	---	0,3	145
70	20	10	0,3	165
100	---	---	0,6	170
70	20	10	0,6	200

Komponent nr. 1: polykondensat med formelen I ovenfor af natrium-salt af β -naphthalensulfonsyre ($C_{10}H_7 \cdot SO_3Na$) med formaldehyd (CH_2O)

Komponent nr. 2: hydrolyseret stivelsessirup indeholdende 40% polysaccharider med 3-7 glucoseenheder.

Komponent nr. 3: natriumcarbonat (Na_2CO_3)

Tabel II viser de med en Portland 425 cement opnåede resultater. De første tre søjler viser den procentvise sammensætning i blandingerne med hensyn til komponenterne nr. 1, nr. 2 og nr. 3. Den fjerde søjle viser mængden af tilsat additiv som procentdel af cementens vægt, og den femte søjle viser mørtlens udspredning.

Resultaterne viser den fluidiserende virkning, som opnås med additivet ifølge opfindelsen. Navnlig bemærkes, at udspreddingen forøges med mere end 80% (ved 0,3% additiv) og med mere end 120% (ved 0,6% additiv) anført i forhold til samme blanding, men uden additiv. De opnåede resultater viser også, at blandingen ifølge opfindelsen har en højere fluidiseringsevne end polykondensatet af natriumsaltet af β -naphthalensulfonsyre med formaldehyd.

Eksempel 3.

Eksemplet viser den synergistiske virkning, som fås med blandingen ifølge opfindelsen, især hvis komponent nr. 3 er natriumchlorid. Komponenterne 1 og 2 er de i eksempel 1 beskrevne. Hver enkelt komponents procentdel beregnet på cementens vægt er anført i nedenstående tabel III.

Tabel III:

Styrke hos beton fremstillet i eks. 3

Blanding nr.	Komp. nr.1 (%)	Komp. nr.2 (%)	Komp. nr.3 (%)	Vand/ cement	Sætning (cm)	Trykstyrke (kg/cm ²) efter		
						1 dag	2 dage	28 dage
1	-	-	-	0,46	10,5	61(0)	305(0)	453(0)
2	-	-	0,300	0,51	21,0	75(23)	305(0)	419(-8)
3	-	0,015	-	0,50	21,0	65(6)	318(4)	403(-11)
4	0,400	-	-	0,37	21,0	105(72)	472(55)	634(40)
5	-	0,015	0,300	0,51	20,5	69(13)	326(7)	432(-5)
6	0,400	-	0,300	0,36	21,5	130(113)	528(73)	630(39)
7	0,400	0,015	-	0,36	21,5	126(106)	534(75)	673(48)
8	0,400	0,015	0,300	0,36	21,0	147(141)	558(83)	722(66)

- Komponent nr. 1: polykondensat med formelen I ovenfor af natriumsalt af β -naththalensulfonsyre ($C_{10}H_7 \cdot SO_3Na$) med formaldehyd (CH_2O).
- Komponent nr. 2: hydrolyseret stivelsessirup indeholdende 40% polysaccharider med 3-7 glucoseenheder.
- Komponent nr. 3: natriumchlorid ($NaCl$).
-

I alle de betoner, som indeholder additivblandingerne, er vandmængden en sådan, at der fås meget flydedygtige vådbetoner med en sætning på 21 cm. Kun betonen uden den ifølge opfindelsen tilsatte blanding fremstilles med en sætning på ca. 10 cm, nemlig for at klarlægge begge fordelene ved den foreliggende opfindelse: højere flydeevne i frisk tilstand og større styrke i hærdet tilstand.

Tabel III ivser styrkerne hos afbundne betonprøvelegemer efter en dag, og efter 7 dages henholdsvis 28 dages hærdning, og de i parentes anførte værdier viser stigningen i trykstyrken i forhold til den, der fås med betonen uden tilsat særskilt additivblanding ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Disse værdier viser den synergistiske virkning, der fås med den binære additivblanding nr. 7 og den ternære additivblanding nr. 8, der begge anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. Det ses herved påvist, at styrkeforøgelsen, som opnås med brugen af disse additivblandinger, er større end den, der muligvis kunne forudses ud fra ren addition af de styrkeforøgelser, der er opnået med brugen af hver additivkomponent for sig.

Eksempel 4

Formålet med det foreliggende eksempel er at vise den fluidiserende virkning, som fås med additivet anvendt ifølge opfindelsen på frisk beton.

Følgende materialer sammenblandes:

sand (maksimum diameter 5 mm)	55,00 kg
grus (maksimum diameter 50 mm)	82,50 kg
almindelig Portlandcement (type 325 kg/cm ²)	26,25 kg

De herved anvendte indifferente tilslags partikelstørrelsesfordeling er vist nedenfor i tabel IV.

Tabel IV:

Partikelstørrelsesfordeling for indifferente tilslag

Sand	diameter (mm)	0 - 0,3	0,3 - 1,2	1,2 - 2,5	2,5 - 5
	%	27	32	16	25
Grus	diameter (mm)	5 - 10	10 - 15	15 - 30	----
	%	17	35	48	----

Til blandingen sættes 12,5 liter vand til fremstilling af en beton med en forarbejdelighed svarende til 5 cm sætning efter sammenblanding i 3 minutter. Til den på denne måde fremstillede beton sættes additivblandingen med den i tabel II anførte sammensætning, dvs. indeholdende 70% af komponent nr. 1, 20% af komponent nr. 2 og 10% af komponent nr. 3.

Blandingens mængde er 0,6% beregnet på cementvægten. Efter sammenblanding i yderligere 2 minutter har betonen en forarbejdelighed svarende til 23 cm sætning. Den udstøbes i forme på 10x10x10 cm til fremstilling af prøveemner, der hærdes ved 20°C under en relativ fugtighed på 65%. Ved fremstilling af prøveemnerne viser det sig at være unødvendigt at foretage komprimering på grund af betonens høje fluiditet.

Der fremstilles også en anden beton, men uden tilsætning af additivblandingen og indeholdende sand, grus og cement i de ovenfor anførte andele.

Tilsætningen af 16 liter vand reguleres på en sådan måde, at der fås en beton med mindre bearbejdelighed end hos den beton, der er tilsat additivblandingen (sætning 12 cm). Der fremstilles prøveemner på 10x10x10 cm, som komprimeres manuelt med en stamper, og de hærdes ved 20°C under en relativ fugtighed på 65%.

Mekaniske styrkeprøver gennemføres på prøvelegemerne, som fås ud fra disse vådbeton, og som er hærde i 1 dag, 3 dage, 7 dage henholdsvis 28 dage, og de herved opnåede resultater er anført i nedenstående tabel V.

Tabel V:

Styrke hos betonprodukter fremstillet med og uden additivblandingen (dvs. ifølge hhv udenfor opfindelsen)

	Vand/ cement	Sætning (cm)	Trykstyrke (kg/cm ²) efter			
			1 dag	3 dage	7 dage	28 dage
Beton med additiv blanding (ifølge opf.)	0,48	23	140	335	451	565
Beton uden additiv- blanding	0,61	12	83	178	282	386
Beton uden additiv- blanding	0,48	5	106	208	315	432

De i ovenstående tabel V anførte resultater viser, at man ved at tilsætte additivblandingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen samtidigt forbedrer både den friske betons forarbejdelse og den hærede betons mekaniske styrke. I særdeleshed kan man fremstille betoner indeholdende additivblandinger, der selv om de er selvudjævnende (sætning 23 cm), frembyder en betydeligt større mekanisk styrke, end den der fås hos mindre bearbejdede betoner uden tilsat additivblanding (sætning 12 cm).

Hertil kommer, at sammenligning af betoner fremstillet med samme vand/cement-forhold viser, at betonen fremstillet ifølge opfindelsen udviser større mekanisk styrke. Dette indikerer, at stigningen i mekanisk styrke, som kan fås ved tilsætning af additivblandingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ikke kun skyldes nedgangen i vand/cement-forholdet, således som man muligvis kunne udlede dette fra Abrams lov, men den skyldes også cementens større hydratiseringsgrad.

Eksempel 5.

Det foreliggende eksempel viser, at en additivblanding til brug ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen og indeholdende komponenterne nr. 1 og nr. 2 (således som beskrevet i eksempel 1) og natriumchlorid som komponent nr. 3 med fordel kan benyttes til vanddamphærdning af betoner, især uden forudgående hærdning ved stuetemperatur.

Der fremstilles tre betoner med samme bearbejdningsevne (sætning 20 cm) og et cementindhold på 400 kg/m^3 . Alle betonerne fremstilles med samme højstyrkecement, sand og tilslag, men med forskelligt vand/cement-forhold (anført i tabel VI nedenfor), for nemlig at opnå samme bearbejdelighed. Den første beton fremstilles uden tilsætning af additivblandingen. Den anden indeholder komponent nr. 1 (0,6%, beregnet på cementens vægt). I den tredje beton benyttes en additivblanding (0,60% beregnet på cementens vægt), idet der gås frem ifølge opfindelsen, og denne additivblandings sammensætning er også anført i tabel VI.

De friske betoner udstøbes umiddelbart efter sammenblanding i moduler på $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$, og de herved frembragte prøvelegemer opvarmes således, at temperaturen hæves i 3 timer fra 20°C til 70°C . Efter en vanddampbehandling i 3 timer ved 70°C afkøles betonerne i 1 time ved stuetemperatur, og derpå måles deres trykstyrke. Nogle andre prøvelegemer af de samme betoner holdes ved stuetemperatur efter ovennævnte vanddamphærdning, og styrken efter 7 dage bestemmes.

Tabel VI:

Styrke hos beton, som er damphærdet uden foreløbig hærdning ved stuetemperatur

Komponent nr. 1 (%)	Komponent nr. 2 (%)	Komponent nr. 3 (%)	Blanding/ Cement (%)	Vand/ Cement	Sætning (cm)	Trykstyrke (kg/cm^2)	
						7 timer	7 dage efter
0	0	0	0,00	0,55	20	143	362
100	0	0	0,60	0,40	20	178	640
60	3	37	0,60	0,37	20	390	702

Komponent nr. 1 som i eksempel 1

Komponent nr. 2 som i eksempel 1

Komponent nr. 3 natriumchlorid (NaCl)

De i tabel VI anførte resultater indicerer, at fordelene består i en hurtigere styrkeudvikling ved den tidlige hældning (efter 7 timers dampbehandling) og samtidig i en højere styrke efter den senere hældning (efter 7 dage).

Eksempel 6.

Der fremstilles betoner med og uden tilsat additiv-blanding, og som har et indhold af højstyrke-Portlandcement (425 kg/m^2) på 400 kg/m^3 , og hertil benyttes sand og grus af den type, som er beskrevet i eksempel 4, idet sandindholdet er 38% af alle bestanddelene.

Vand/cement-forholdet i betonerne fastsættes således, at der fås en sætning på $9,0 \pm 1,0 \text{ cm}$. Den anvendte additiv-blanding er den i eksempel 2 anførte.

Betonen støbes derefter i forme på $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$ til frembringelse af prøvelegemer, der underkastes følgende dampbehandling: 3 timers forhældning ved 20°C , 2 timer til at hæve temperaturen fra 20°C til 75°C i nærværelse af mættet vanddamp og 1 time til afkøling af prøvelegemerne til 25°C . Betonerne fraktureres ved trykprøvning efter 12 timer, 3 dage, 7 dage henholdsvis 28 dage fra påbegyndelsen af den termiske cyklus.

De herved målte værdier for prøvelegemernes mekaniske styrke er anført i nedenstående tabel VII.

Tabel VII:

Blandingen ifølge opfindelsens indflydelse på betons mekaniske styrke ved lavtryksdamphældning.

Blanding/ cement (%)	Vand/ cement	Trykstyrke (kg/cm^2)			
		12 timer	3 dage	7 dage	28 dage
0,0	0,45	175	291	384	441
0,5	0,39	263	402	428	528
1,0	0,37	231	390	432	537

Disse resultater viser, at tilsætningen af blandingen forøger den mekaniske styrke hos betoner hældet under damp, både efter korte og lange hældetider.

Eksempel 7.

Formålet med det foreliggende eksempel er at illustrere fordelene ved at bruge natriumsulfat som komponent nr. 3 til betoner, der hærdes under damp. Til dette formål fremstilles to betoner, som begge indeholder 1% af additivblandingen, sammensætninger som vist i tabel II dvs. 70/20/10 af komponenterne 1/2/3, idet komponent nr. 3 hvis den første additivblanding er natriumcarbonat, som er det salt, der fortrinsvis anvendes til hærkning af betoner ved omgivelsestemperatur, hvorimod komponent nr. 3 i den anden additivblanding er natriumsulfat, som er tilstede i samme mængde. Betonerne fremstilles og hærdes som beskrevet i eksempel 5, og værdierne for den mekaniske styrke opnås som anført ovenfor, idet der fås i nedenstående tabel VIII angivne resultater.

Tabel VIII:

Virkningen af forskellige additivblandinger ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen på den mekaniske styrke hos beton hærket under lavtryksdamp

	Vand/ cement	Trykstyrke (kg/cm ²)			
		12 timer	efter 3 dage	7 dage	28 dage
1ste blanding (med Na ₂ CO ₃)	0,37	231	390	432	537
2nden blanding (med Na ₂ SO ₄)	0,37	243	401	446	539

De opnåede resultater viser, at for betoner hærket under damp opnås højere mekanisk styrke, hvis komponent nr. 3 i blandingen er natriumsulfat.

Eksempel 8.

Formålet med det foreliggende eksempel er at demonstrere additivblandingsens virkning ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen på den mekaniske styrke hos autoklaverede betoner. Til dette formål fremstilles betoner indeholdende 500 kg/m³ Portlandcement til høj mekanisk styrke (425 kg/m²) under brug af de i eksempel 4 beskrevne indifferente tilslag, og idet additivblandingen har

den i tabel II ovenfor anførte sammensætning.

Der fremstilles prøvelegemer på 10x10x10 cm ud fra disse betoner, og de underkastes følgende termiske cyklus: 3 timers forhærdning ved 20°C, 4 timer til at hæve deres temperatur fra 20°C til 190°C, 3 timers ophold ved 190°C i omgivelser med mættet damp og dernæst 3 timers afkøling fra 190°C til 25°C. Efter 12 timer fra sammenblandings påbegyndelse fraktureres prøvelegemerne ved kompression, og de herved opnåede resultater er anført nedenfor i tabel IX.

Tabel IX.

Additivblandings virkning ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen på autoklaveret betons mekaniske styrke.

Blanding/ cement (%)	Trykstyrke (kg/cm ²)
0	655
0,5	906
1	958

De opnåede resultater viser, at tilsætningen af additivblandingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen forøger autoklaverede betoners styrke.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af cementprodukter med høj styrke, ved hvilken man til en blanding af vand, cement og eventuelt tilslag tilsætter en additiv-blanding, som indeholder en polymer frembragt ved polykondensation af et aldehyd med en sulfonsyre fra den aromatiske række, i fri syreform eller som salt, og som er opløselig i vand, hvorefter blandingen hærdes, k e n d e t e g n e t ved, at der til blandingen tilsættes 0,01-3%, beregnet på bindemidlets vægt, af en additiv-blanding med sammensætningen 5-99,8% af det nævnte aldehyd-sulfonsyre-polykondensat og 0,2-95% af et stivelseshydrolyseprodukt frembragt ud af et vegetabilsk råmateriale såsom majs, hvede, ris eller kartoffel samt evt. op til 65% uorganisk, vandopløselig elektrolyt.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et polyglucosaccharid fremstillet ved sur, termisk eller enzymatisk hydrolyse af stivelse hidrørende fra et vegetabilsk råmateriale.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en hydrolyseret stivelse, som indeholder mindst 30 vægtprocent polymere med en polymerisationsgrad på mellem 3 og 7.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en additivblanding, som har følgende sammensætning efter vægt: 40 til 95% polykondensat og 5-60% stivelses-hydrolyseprodukt.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at man til blandingen tilsætter en uorganisk elektrolyt, som er en vandopløselig forbindelse af alkalimetaller og/eller ammonium.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at man til blandingen tilsætter natriumsulfat.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at man til blandingen tilsætter et alkalimetallhydroxid.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 5 og 7, k e n d e t e g n e t ved, at man sætter natriumhydroxid til blandingen.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at man tilsætter ammoniumhydroxid til blandingen.

10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 9, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en ternær additivblanding, som har følgende sammensætning efter vægt:

5 til 99,7%, fortrinsvis 30 til 90% polykondensat,
0,2 til 65%, fortrinsvis 1 til 10% stivelseshydrolyseprodukt,

0,1 til 65%, fortrinsvis 5 til 40% elektrolyt.

11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 10, til fremstilling af beton, k e n d e t e g n e t ved, at man tilsætter additivblanding til betonblanding i et omfang på 0,1 til 1%, beregnet på bindemidlets vægt.

12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 11 til fremstilling af beton, k e n d e t e g n e t ved, at betonblanding hærdes under lavtryksdamp (mindre end eller lig med 1 atm).

13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 11 til fremstilling af beton, k e n d e t e g n e t ved, at betonblandingen udsættes for autoklaveringsbehandling under et damptryk på over 1 atmosfære.

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 52896
DE offentliggørelsesskrift nr. 2322707
FR patent nr. 1543999
SE patent nr. 168958
US patent nr. 3857715.