



**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**201 883**

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) **C 04 B 25/04**  
C 04 B 31/30  
C 08 L 31/04

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21)	AP C 04 B / 235 991 4	(22)	21.12.81	(44)	17.08.83
(31)	8041640; 8123103	(32)	22.12.80; 27.07.81	(33)	GB

(71) siehe (73)  
(72) BIRCHALL, JAMES D.; HOWARD, ANTHONY J.; KENDALL, KEVIN; RAISTRICK, JAMES H.; GB;  
(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDON, GB  
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60199/24/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

**(54) ZEMENTARTIGE ZUSAMMENSETZUNG UND ERZEUGNIS**

(57) Die Erfindung betrifft eine zementartige Zusammensetzung und zementartige Erzeugnisse, die daraus hergestellt wurden. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von zementartigen Erzeugnissen mit verbesserter Biegefestigkeit für gebräuchliche Anwendungszwecke, die aber auch als Ersatzstoffe für andere Materialien, wie beispielsweise Kunststoffe oder Metalle angewendet werden können. Erfindungsgemäß besteht die zementartige Zusammensetzung aus wasserbindendem Zement, nicht mehr als 25 Masse-% Wasser und wasserlöslichem oder in Wasser dispergierbarem (Ko)Polymer in einem Anteil von 1 bis 15 Masse-%, wobei Zement und (Ko)Polymer derart ausgewählt wurden, daß eine aus 100 Masseanteilen (Ko)Polymer und 16 Masseanteilen Wasser bestehende Prüfmischung bei Extrusion in einem Kapillarrheometer eine mindestens 25%ige Steigerung der Schubspannung aushält, wenn die Schubgeschwindigkeit um das Zehnfache gesteigert wird. Das zementartige Erzeugnis wird durch Abbinden der Zusammensetzung hergestellt. Bei dem (Ko)Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein teilweises hydrolysiertes Poly(vinylacetat). Das zementartige Erzeugnis kann eine Biegefestigkeit von mehr als 100 MPa aufweisen.

235991 4

Zementartige Zusammensetzung und Erzeugnis

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine zementartige Zusammensetzung aus einem hydraulischen Zement und Wasser sowie auf ein durch Abbinden der zementartigen Zusammensetzung hergestelltes zementartiges Erzeugnis, im einzelnen bezieht sie sich auf ein zementartiges Erzeugnis von hoher Festigkeit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch Abbinden einer aus hydraulischem Zement und Wasser bestehenden zementartigen Zusammensetzung hergestellte zementartige Erzeugnisse weisen im allgemeinen eine geringe Festigkeit auf, insbesondere besitzen sie eine generell geringe Biegefestigkeit, wie dies beispielsweise aus Messungen im Dreipunkt-Biegefestigkeitstest hervorgeht. Für viele Anwendungsgebiete und insbesondere für jene Anwendungsgebiete, in denen derartige Erzeugnisse hohen Verbiegungsbelastungen standhalten müssen, ist es wünschenswert, die Biegefestigkeiten derartiger Erzeugnisse zu steigern. Eine bekannte Methode zur Verbesserung der Biegefestigkeit eines zementartigen Erzeugnisses besteht im Hinzusetzen von faserigem Material zu der zementartigen Zusammensetzung, aus der das Erzeugnis hergestellt wurde. Zum Beispiel ist bekannt, daß die Biegefestigkeiten von zementartigen Erzeugnissen durch Zusetzen von faserigem Material zur zementartigen Zusammensetzung von ungefähr 5 MPa auf einen Wert von annähernd 40 MPa gesteigert werden, wie dies von D. J. Hannant in "Faserzemente und Betone" (Wiley, London, 1978) beschrieben wurde. Faserstoffe, die zur Steigerung der Biegefestigkeiten von zement-

artigen Erzeugnissen verwendet werden, umfassen Asbest, Glas, Stahl, Keramik, Polymere und pflanzliche Faserstoffe.

Der Einsatz von Faserstoff leidet indes unter bestimmten Nachteilen. So können nur relativ niedrige Biegefestigkeiten der zementartigen Erzeugnisse erreicht werden, die Biegefestigkeiten übersteigen nur selten 40 MPa, das Vorhandensein des Faserstoffes in der zementartigen Zusammensetzung kann die Rheologie der Zusammensetzung nachteilig beeinflussen, wodurch sich Schwierigkeiten beim Einbringen der Zusammensetzung in eine erwünschte Gestaltungsform ergeben können; der faserige Stoff kann zu einer anisotropen Verbesserung der Biegefestigkeit des zementartigen Erzeugnisses führen, der faserige Stoff kann toxisch sein und kann - wie im Falle von Asbest - Erschwernisse bei der Handhabung mit sich bringen.

Zementartige Erzeugnisse hoher Festigkeit und insbesondere hoher Biegefestigkeit sind in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 80301909.0 durch Imperial Chemical Industries Limited beschrieben worden, diese Anmeldung liegt nunmehr als Publikation, EP-OS Nr. 0 021 682 vor. In dieser Anmeldung ist ein zementartiges Erzeugnis beschrieben, welches durch Abbinden einer Zusammensetzung aus einem Gemisch von hydraulischem Zement und Wasser hergestellt wurde, wobei nicht mehr als 2 % des Gesamtvolumens des Erzeugnisses aus Poren mit einer Maximalabmessung von über 100 Mikron, vorzugsweise 50 Mikron, noch besser 15 Mikron bestanden. Zementartige Erzeugnisse der eben genannten Porositätseigenschaften weisen eine hohe Festigkeit und dabei insbesondere eine hohe Biegefestigkeit auf, im allgemeinen übersteigen die Biegefestigkeiten der Erzeugnisse den Wert von 50 MPa.

Im allgemeinen gilt: je niedriger der Anteil von Poren mit einer Maximalabmessung von über 100 Mikron, vorzugsweise 50 Mikron, noch besser 15 Mikron am Gesamtvolumen des zementartigen Erzeugnisses ist, desto höher ist die Festigkeit des Erzeugnisses, und aus diesem Grunde wird bevorzugt, daß nicht mehr als 0,5 % des Gesamtvolumens des zementartigen Produktes aus Poren mit einer Maximalabmessung von mehr als 15 Mikron bestehen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von zementartigen Erzeugnissen mit verbesserter Biegefestigkeit, die sowohl in den gebräuchlichen Anwendungsbereichen eingesetzt werden können, aber auch als Ersatzstoffe für andere Materialien, wie beispielsweise Kunststoffe und Metalle, angewendet werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine geeignete zementartige Zusammensetzung zur Herstellung von zementartigen Erzeugnissen mit den gewünschten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß besteht die zementartige Zusammensetzung aus

- (a) mindestens einem hydraulischen Zement,
- (b) Wasser in einem Anteil von nicht mehr als 25 Masse-% der Zusammensetzung und
- (c) mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer in einem Anteil von 1...15 Masse-% des in der Zusammensetzung befindlichen hydraulischen Zementes,

wobei hydraulischer Zement und Polymer oder Kopolymer dergestalt ausgewählt werden, daß eine Prüf-Zusammensetzung, bestehend aus 100 Masseanteilen hydraulischem Zement, 5 Masseanteilen Polymer oder Kopolymer und 16 Masseanteilen Wasser bei Extrusion in einem Kapillar-Rheometer eine Schubspannungssteigerung von mindestens 25 % aushält, wenn eine zehnfache Steigerung der Schubrate der zementartigen Zusammensetzung vorgenommen wird und wobei sich die gemessenen Schubraten im Bereich zwischen  $0,1$  und  $5 \text{ s}^{-1}$  bewegen.

Erfindungsgemäß kann ein hochfestes zementartiges Produkt, insbesondere ein zementartiges Erzeugnis von hoher Biegefestigkeit mit generell über  $40 \text{ MPa}$  durch Abbinden einer erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung ohne die Notwendigkeit des Einsatzes von Fasermaterial in der Zusammensetzung hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Erzeugnis weist einen Porenanteil der Größenklasse von über  $100$  Mikron auf, der die in der obenerwähnten EP-OS Nr. 0 021 682 vorgeschriebene Grenze von  $2$  Volumenprozent überschreitet.

In den Fällen jedoch, in denen das durch Abbinden der zementartigen Zusammensetzung hergestellte zementartige Erzeugnis die obenerwähnten Porositätseigenschaften aufweist, kann die Biegefestigkeit des Produktes die entsprechenden Werte, die in der obenerwähnten Publikation beschrieben werden, übersteigen und sogar in beträchtlichem Maße übersteigen.

Ein Kapillar-Rheometer, in welchem das Strangziehen der Prüfmischung erfolgt, besteht aus einem Kolben in einem zylindrischen Kolbenkörper sowie aus einer Kapillaröffnung, durch welche die Prüfmischung extrudiert werden kann.

Die Schubspannung in  $\text{kN cm}^{-2}$  wird durch

$$\frac{F d}{\pi L D^2}$$

ausgedrückt, die Schubrate in  $\text{s}^{-1}$  wird durch

$$\frac{2 v D^2}{15 d^3}$$

ausgedrückt, wobei

- D. der Durchmesser des Rheometer-Kolbenkörpers in cm,
- v die Bewegungsgeschwindigkeit des Kolbens im Kolbenkörper des Rheometers in  $\text{cm}^{-1}$ ,
- d den Durchmesser der Kapillare des Rheometers in cm,
- L die Länge der Kapillare des Rheometers in cm und
- F die dem Kolben des Rheometers angelegte Kraft in kN darstellt.

Im allgemeinen wird sich D im Bereich von 1...3 cm bewegen, desgleichen d im Bereich von 0,2...0,5 cm und L im Bereich von 5d...20d.

Durch Anwendung der Kapillar-Rheometerprüfung kann die Natur der in der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung eingesetzten Komponenten ausgewählt werden. Genauer gesagt ermöglicht es die Anwendung des Kapillar-Rheometer-tests, jene hydraulische Zemente und wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren organischen Polymere oder Kopolymere passend auszuwählen, die für den kombinierten Einsatz in der zementartigen Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung geeignet sind.

Ein zementartiges Erzeugnis, das durch Abbinden einer zementartigen Zusammensetzung aus hydraulischem Zement, nicht mehr als 25 Masse-% Wasser und 1...15 Masse-% (bezogen auf den hydraulischen Zement) wasserlöslichem oder in Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer hergestellt wird, wird dann eine gesteigerte Biegefestigkeit aufweisen, wenn der hydraulische Zement in Verbindung mit dem Polymer oder Kopolymer derart ausgewählt wird, daß die Prüfmischung den obenerwähnten Anforderungen des Kapillar-Rheometertests entspricht; anderenfalls wird keine erhöhte Biegefestigkeit erzielt.

Das organische Polymer oder Kopolymer in der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung - im folgenden allgemein als Polymer bezeichnet - sollte in Wasser löslich oder in Wasser dispergierbar sein. Da die Entscheidung, ob ein Polymer wirklich wasserlöslich ist oder ob es nur teilweise durch Wasser aufgelöst wird bzw. ob es hinlänglich in Wasser dispergierbar ist, Schwierigkeiten bereiten kann, sollte darauf geachtet werden, daß das in der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung vorhandene Polymer wirklich hinreichend wasserlöslich oder hinreichend in Wasser dispergierbar in der Zusammensetzung vorliegt, um bei der Zubereitung der zementartigen Zusammensetzung als rheologisches Hilfsmittel wirksam werden zu können. D. h., das Polymer sollte hinreichend wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar und in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einem Masseanteil vertreten sein, welcher die Zusammensetzung befähigt, zu einem plastischen Teig geformt zu werden, wenn die Zubereitung in einer herkömmlichen Mischvorrichtung wie beispielsweise in einem Brabender-Plastograph vorgenommen wird, wenn ein Strangziehen erfolgt oder wenn

die Vermischung in einer Doppelwalzenmühle erfolgt. Ist beispielsweise das Polymer ausreichend wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar, dann wird die Zusammensetzung auch ausreichend kohäsiv sein, daß sie mittels einer Doppelwalzenmühle zu einer zusammenhängenden, kohäsiven plastischen Platte verformt werden kann. Vorzugsweise ist die Platte ausreichend kohäsiv, um von den Walzen in Längen von mindestens 30 cm abgenommen werden zu können. Ist das Polymer unzureichend wasserlöslich oder wasserdispergierbar, dann ist eine zusammenhängende, kohäsive und plastische Platte nicht zu erzielen. Mit Sicherheit wird das Material dann bröckelig sein. Vorzugsweise wird ein wasserlösliches Polymer verwendet, da derartige Polymere generell als rheologische Hilfsmittel besonders wirksam sind.

Wird der Kapillar-Rheometertest an vielen Zusammensetzungen aus hydraulischem Zement, Wasser und einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren organischen Polymer oder Kopolymer wie beispielsweise Polyakrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid oder Hydroxypropylmethyl-Zellulose in den für die Prüfmischung oben vorgeschriebenen Masseanteilen vorgenommen, dann zeigt sich, daß die Zusammensetzung einer nur geringen oder auch gar keinen Steigerung der Schubspannung in Abhängigkeit von einem wesentlichen Ansteigen der Schubgeschwindigkeit unterliegen; es kann sich sogar ein Absinken der Schubspannung zeigen. Tatsächlich gestaltet sich die Schubspannung häufig im wesentlichen unabhängig von der Schubgeschwindigkeit. Zusammensetzungen mit derartigen Kombinationen von hydraulischem Zement und wasserlöslichem oder in Wasser dispergierbarem Polymer oder Kopolymer bilden nicht Teil der vorliegenden Erfindung. Die Komponenten der zementartigen Zusammensetzung



der vorliegenden Erfindung werden dergestalt ausgewählt, daß die zu prüfende Zusammensetzung in der Kapillar-Rheometerprüfung einer mindestens 25 %igen und vorzugsweise sogar mindestens 50 %igen Steigerung der Schubspannung standhält, wenn eine zehnfache Steigerung der Schubgeschwindigkeit der Zusammensetzung angelegt wird. Generell gilt: Je größer die beobachtete Schubspannungsveränderung bei zehnfacher Steigerung der Schubgeschwindigkeit ist, umso größer wird die Biegefestigkeit des aus der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung erzeugten zementartigen Produktes sein.

Die zur Verwendung im Kapillar-Rheometertest vorgesehene Prüfmischung sollte selbstverständlich gründlich durchgemischt und hinreichend fließfähig sein, um im Kapillarrheometer extrudiert werden zu können; aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, die Prüfung kurz nach der Zubereitung der Prüfmischung vorzunehmen, d. h. noch ehe es zu einem nennenswerten Abbinden der Zusammensetzung gekommen ist. Folglich wird die Prüfung im allgemeinen innerhalb einer Zeitspanne von bis zu 30 min, vorzugsweise aber 5...15 min nach dem Zusammenbringen von hydraulischem Zement und Wasser bei der Formulierung der Prüfmischung vorgenommen werden, und es ist wünschenswert, die zehnfache Änderung der Schubgeschwindigkeit in kürzestmöglicher Zeit nach dem Messen der Schubspannung bei der ersten eingestellten Schubgeschwindigkeit vorzunehmen. Da erhöhte Temperaturen das Abbinden der Prüfmischung beschleunigen können, wird darüber hinaus bevorzugt, die Prüfung bei oder nahe bei Umgebungstemperatur, z. B. bei oder nahe 20 °C durchzuführen. Die Abmessungen des Kapillarrheometers und dabei ins-

besondere die Abmessungen der Kapillare sollten derart ausgewählt werden, daß die Prüfmischung in einer Geschwindigkeit im erwünschten Bereich von  $0,1 \dots 5 \text{ s}^{-1}$  extrudiert werden kann. Eine solche Vorprüfung ist durch einen einfachen Test möglich.

Ein besonders geeignetes Polymer für den Einsatz in der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung ist hydrolysiertes Vinylazetat-Polymer oder -Kopolymer. Bei dem Polymer kann es sich um ein Vinylazetat-Kopolymer und ein damit kopolymerisierbares Monomer handeln, vorzugsweise handelt es sich jedoch um ein hydrolysiertes Poly(vinylazetat).

Der Hydrolysegrad des Vinylazetat-(Ko)Polymers übt einen Einfluß darauf aus, ob das (Ko)Polymer in Verbindung mit einem hydraulischen Zement in der Prüfmischung den obenerwähnten Ansprüchen des Kapillarrheometertests genügt. Um in der Kapillarrheometerprüfung durch die zehnfache Steigerung der Schubgeschwindigkeit eine mindestens 25 %ige Erhöhung der Schubspannung zu erreichen, wird bevorzugt, daß der Hydrolysegrad des Vinylazetat-(Ko)Polymers mindestens 50 %, besser aber noch zwischen 70 und 90 % beträgt, d. h. es wird bevorzugt, daß mindestens 50 %, besser aber noch 70...90 % der Vinylazetateinheiten im Polymer oder Kopolymer zur Alkoholform hydrolysiert vorliegen. Wir haben herausgefunden, daß eine Prüfmischung mit im wesentlichen vollständig hydrolysiertem Vinylazetat-(Ko)Polymer, z. B. mit einem Hydrolysegrad von mehr als 97 % den Ansprüchen der Kapillarrheometerprüfung nicht genügt. Es ist in der Tat sehr schwierig, eine Prüfmischung herzustellen, die im Kapillarrheometer extrudierbar ist.

Bei einem gegebenen Anteil an hydrolisiertem Vinylazetat-(Ko)Polymer in der zementartigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung gestalten sich also die Eigenschaften des daraus hergestellten zementartigen Erzeugnisses relativ unempfindlich gegenüber Variationen in der relativen Molekülmasse des hydrolisierten Vinylazetat-(Ko)Polymers. Im allgemeinen soll jedoch die relative Molekülmasse des hydrolisierten Vinylazetat-(Ko)Polymers mindestens 3000, beispielsweise im Bereich von 5000 bis 125000 betragen.

Damit die Anwesenheit des (Ko)Polymers einen beträchtlich günstigen Einfluß auf die Biegefestigkeit des zementartigen Produktes ausüben kann, enthält die erfindungsgemäße Zementartige Zusammensetzung mindestens 1 Masse-% (Ko)Polymer (bezogen auf den hydraulischen Zement in der Zusammensetzung), vorzugsweise mindestens 3 Masse-%.

Die zementartige Zusammensetzung kann zwei oder mehr verschiedene (Ko)Polymere enthalten.

Mit dem Begriff "hydraulischer Zement" ist ein Material gemeint, welches nach Zusetzen von Wasser abbindet und aushärtet und das folglich auch bei Anwesenheit von Wasser abbindet und aushärtet. Bei dem wasserbindenden Zement kann es sich um einen aluminiumhaltigen Zement handeln, worunter wir einen Zement mit einem hohen Anteil an äquivalentem Aluminium generell den Betrag von 30 Masse-% (bezogen auf die Masse des hydraulischen Zementes) überschreitet. Der Zement kann Aluminium an sich oder auch in Form eines Aluminats enthalten; es können aber auch beide Formen gleichzeitig vorliegen. Geeignete Aluminiumzemente sind jene auf Calciumaluminaten basierenden Produkte wie beispielsweise

Ciment Fondu, Secar 50, Secar 71 und Secar 80. Es können auch Gemische von zwei oder mehr verschiedenen aluminiumhaltigen wasserbindenden Zementen verwendet werden. Der Einsatz von aluminiumhaltigem Zement in Verbindung mit hydrolisiertem Poly(vinylazetat) des oben beschriebenen Typs in der zementartigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt, daß die eine derartige Polymer-Zement-Kombination enthaltende Prüfmischung einer beträchtlichen Steigerung der Schubspannung standhält, wenn eine zehnfache Erhöhung der Schubgeschwindigkeit vorgenommen wird. Zementartige Erzeugnisse, die aus derartigen erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzungen hergestellt werden, weisen sehr hohe Biegefestigkeiten von bis zu 150 MPa und darüber auf.

Eine weitere geeignete erfindungsgemäße zementartige Zusammensetzung, welche in der Gestalt der Prüfmischung den Ansprüchen des Kapillarrheometertests genügt, besteht aus einem Calciumsilikat-Zement vom Portland-Typ sowie hydrolisiertem Poly(vinylazetat) des im vorangegangenen beschriebenen Typs.

Der wasserbindende Zement kann eine herkömmliche Teilchengrößenverteilung aufweisen. So kann die Teilchengröße beispielsweise vom Submikron-Bereich bis zu 150 Mikron reichen.

Der Wasseranteil in der erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung übt einen Einfluß auf die Eigenschaften des daraus hergestellten zementartigen Erzeugnisses aus; für die Erlangung von Erzeugnissen mit hoher Biegefestigkeit ist es wünschenswert, in der Zusammensetzung jene Mindest-

Wassermenge zu verwenden, welche ausreicht, um eine plastische, teigähnliche und formbare zementartige Zusammensetzung zu erhalten. Der Wasseranteil in der zementartigen Zusammensetzung sollte 25 Masse-% der Zusammensetzung nicht überschreiten, vorzugsweise überschreitet er nicht 18 Masse-%, im noch günstigeren Fall liegt er bei nicht mehr als 12 Masse-% der Zusammensetzung, wenngleich auch die Wassermenge nicht so gering sein sollte, daß es nicht mehr möglich ist, eine plastische, teigähnliche und formbare zementartige Zusammensetzung zu bilden.

Die zementartige Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann durch einfaches Vermischen der jeweiligen Komponenten, also von wasserbindendem Zement, Wasser und Polymer hergestellt werden. Anderenfalls kann der hydraulische Zement mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion des Polymers vermischt werden. Die Zusammensetzung sollte gründlich durchmischt werden, um eine homogene Zusammensetzung zu bilden; vorzugsweise wird sie einer starken Schubwirkung ausgesetzt. Wenn es gewünscht wird, kann auch ein gründliches Mischen unter Vakuum erfolgen.

Die starke Schubwirkung kann durch das Verbinden der Zusammensetzung in einer mit Blättern versehenen Hochschub-Mischmaschine und/oder einer Doppelwalzenmühle erzielt werden, wobei die Zusammensetzung wiederholt durch den Spalt zwischen den Walzen der Mühle hindurchgeleitet wird. Ein mit Blättern versehener Hochleistungs-Schubmischer kann zur anfänglichen Vermischung der Zusammensetzung eingesetzt werden, nachfolgend kann das weitere Vermischen unter Einsatz einer Doppelwalzenmühle erfolgen.

Die erfindungsgemäße zementartige Zusammensetzung kann beispielsweise durch Extrusion oder durch Hineinpressen in eine Preßform gestaltlich bearbeitet werden. So kann die Zusammensetzung zwecks Bildung eines Stabes oder einer Röhre durch eine in der geeigneten Weise gestaltete Öffnung extrudiert werden, desweiteren kann eine Extrusion zwecks Bildung einer Platte vorgenommen werden. Die vorteilhaften Eigenschaften des zementartigen Erzeugnisses sind jedoch nicht vom Einsatz eines hohen Druckes bei der Verformung der Zusammensetzung abhängig; der Einsatz von Drücken zwischen 1 und 5 MPa reicht im allgemeinen aus.

Das Abbinden der zementartigen Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann in herkömmlicher Weise wie beispielsweise dadurch erfolgen, daß die Zusammensetzung in einer feuchten Atmosphäre z. B. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von oder nahe 100 % über eine Zeitspanne von 0,5 bis 30 Tagen aufbewahrt wird; das Abbinden kann aber einfach auch dadurch erfolgen, daß die Zusammensetzung bei Umgebungstemperatur und Umgebungs-Luftfeuchte aufbewahrt wird. Die zum Abbinden erforderliche Zeit hängt zumindest teilweise von der dabei herrschenden Temperatur ab; je höher die Temperatur, desto weniger Zeit wird für das Abbinden benötigt. Obwohl das Abbinden auch bei Umgebungstemperatur erfolgen kann, so kann die hierzu erforderliche Zeit doch vorteilhaft verkürzt werden, wenn zum Abbinden eine Temperatur im Bereich von beispielsweise 40...120 °C genutzt wird.

Die zementartige Zusammensetzung kann bei gesteigerter Temperatur sowie unter einem mäßigen Druck von beispielsweise bis zu etwa 5 MPa zum Abbinden gebracht werden. Es wird bevorzugt, die Zusammensetzung unter einem solchen mäßigen Druck

abbinden zu lassen, dies zumindest in den anfänglichen Stadien der Abbindereaktion.

Die vorliegende Erfindung umfaßt ebenfalls ein zementartiges Erzeugnis, welches durch Abbinden einer erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzung aus mindestens einem wasserbindenden Zement, Wasser und mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer entsprechend vorangegangener Beschreibung hergestellt wurde. Das zementartige Erzeugnis enthält 1...15 Masse-% organisches Polymer oder Kopolymer (bezogen auf den wasserbindenden Zement im Erzeugnis) und vorzugsweise 3 % organisches Polymer oder Kopolymer.

Wenngleich es auch nicht notwendig ist, daß das zementartige Erzeugnis die obenerwähnten Porositätsmerkmale aufweist, wenn eine hohe Biegefestigkeit erwünscht ist, so ist es doch vorzuziehen, daß in dem genannten Falle diese obenerwähnten Porositätsmerkmale erfüllt werden. Erfindungsgemäß wurden bei Einhaltung der obenerwähnten Porositätsmerkmale zementartige Erzeugnisse hergestellt, welche Biegefestigkeiten bis zu 100 MPa sowie bis zu 150 MPa und darüber aufwiesen. Somit ist zu bevorzugen, daß nicht mehr als 2 %, besser noch nicht mehr als 0,5 % des Gesamtvolumens des zementartigen Erzeugnisses aus Poren mit einem Maximaldurchmesser von mehr als 100 Mikron aufweisen; vorzugsweise sollten die Maximalabmessungen 50 Mikron - besser noch 15 Mikron - nicht übersteigen, wie dies nach Messung mittels der in der EP-OS Nr. 0 021 682 beschriebenen Methode der quantitativen Mikroskopie festgestellt wurde.

Die Herstellung eines derartigen bevorzugten zementartigen Erzeugnisses wird unterstützt durch das Abwenden eines starken Schubes während des Vermischens der Zusammensetzung sowie durch das Abbindenlassen der Zusammensetzung unter Anwendung eines mäßigen Druckes in der beschriebenen Weise.

Die quantitative Mikroskopie stellt eine im Fachgebiet wohlbekannte Technik dar. Eine Oberfläche eines Probestückes des zementartigen Erzeugnisses wird poliert, um eine glatte Oberfläche auf dem Probestück zu erzielen, die Probe wird zwecks Beseitigung von auf der Oberfläche haftenden Polier-Bruchstücken gewaschen, die Oberfläche wird beleuchtet, um die Löcher in der Oberfläche im Kontrast zu den ebenen Oberflächenstellen erkennen zu können, die Oberfläche wird mit Hilfe eines optischen Mikroskopes - gewöhnlich bei 100facher Vergrößerung - betrachtet, und die in ihren Abmessungen über 100, 50 oder 15 Mikron hinausgehenden Löcher werden nach der von De Hoff und Rhines, McGraw Hill 1968, beschriebenen Weise ermittelt. Um den statistischen Fehler kleinzuhalten, sollte eine ausreichend große Oberfläche des Probestückes inspiziert werden; gewöhnlich werden 1000 Löcher ausgezählt. Das Probestück wird nun einer weiteren Politur unterzogen, um eine andere Fläche freizulegen, die optische Prüfung wird wiederholt. Im allgemeinen werden zehn solcher Oberflächen examiniert.

Wenn auch die Erreichung einer hohen Biegefestigkeit des zementartigen Erzeugnisses nicht von der Verwendung von Fasermaterial in der zementartigen Zusammensetzung, aus der das Erzeugnis hergestellt wird, abhängt, so können derartige Stoffe doch eingesetzt werden. Geeignete Faserstoffe sind Asbest, Glas, Stahl, Keramik, Polymere und pflanzliche



Faserstoffe. Der Mengenanteil des verwendeten faserigen Materials in einem zementartigen Erzeugnis kann 0,1...30 Masse-% Faserstoff (bezogen auf die Masse des faserhaltigen zementartigen Erzeugnisses) betragen. Die Zusammensetzung und das Produkt können auch feinverteiltes korpuskuläres organisches polymeres Material wie beispielsweise Kautschuk enthalten.

Für zusätzliche Verbesserungen der Biegefestigkeit wird darüber hinaus bevorzugt, daß das Poren-Gesamtvolumen im zementartigen Erzeugnis - gemessen mittels Mesithylensorption - 20 % des tatsächlichen Produktvolumens einschließlich der Poren nicht überschreitet. Noch mehr bevorzugt werden Porositäten von nicht mehr als 15 %, besser noch nicht mehr als 10 %. Wir haben in der Tat herausgefunden, daß das Poren-Gesamtvolumen im erfindungsgemäßen zementartigen Erzeugnis aus einer das bevorzugte organische Polymer oder Kopolymer enthaltenden Zusammensetzung unerwartet gering ist, es kann weniger als 3 %, ja sogar weniger als 1 % des tatsächlichen Erzeugnisvolumens einschließlich Poren ausmachen. In einer weiteren Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird durch Abbinden einer zementartigen Zusammensetzung aus mindestens einem wasserbindenden Zement, Wasser und mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer gemäß obenstehender Beschreibung ein zementartiges Erzeugnis geschaffen, welches einen Porenanteil von nicht mehr als 3 % und vorzugsweise von nicht mehr als 1 % des tatsächlichen Erzeugnisvolumens einschließlich Poren aufweist.

Die Festigkeit des zementartigen Erzeugnisses und dabei insbesondere die Biegefestigkeit steigert sich im allgemeinen

mit der Verringerung des im Erzeugnis vorhandenen Anteiles von Poren im Porengrößenbereich von 2...15 Mikron; es wird daher bevorzugt, daß das Erzeugnis weniger als 5 %, besser noch weniger als 2 % Poren im Größenbereich zwischen 2 und 15 Mikron (bezogen auf das tatsächliche Erzeugnis-Gesamt-volumen einschließlich Poren) besitzt.

Die zementartige Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann auch noch andere Bestandteile als die bisher beschriebenen enthalten. So können beispielsweise zusätzlich zum wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren organischen Polymer oder Kopolymer, welches der Prü fzusammensetzung die Eignung für den Kapillarrheometertest verleiht, andere Substanzen in der Prü fzusammensetzung vorhanden sein, welche die Bearbeitung der Zusammensetzung unterstützen. Bei diesen Stoffen kann es sich handeln um:

- (a) ein Polymer, welches eine Schmierwirkung auf die Zementteilchen ausübt und/oder
- (b) ein Additiv mit dispergierender Wirkung auf die Teilchen, so beispielsweise ein oberflächenaktiver Stoff, oder eine Mischung derartiger Additive.

Die Zusammensetzung muß jedoch mindestens ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares organisches Polymer oder Kopolymer entsprechend der obigen Beschreibung enthalten.

Beispiele für derartige andere Additive/Polymere sind:

- (a) Zellulose-Ether wie beispielsweise Hydroxypropylmethyl-Zellulose,

- (b) amidsubstituierte Polymere wie beispielsweise ein Polymer oder Kopolymer von Akrylamid,
- (c) Polyalkylenoxid-Abkömmlinge wie beispielsweise ein Polyalkylenoxid (anderweitig als Polyalkylenglykol beschrieben) wie etwa Polyalkylenglykole einer relativen Molekülmasse von mehr als etwa 10 000 oder auch Polyalkoxy-Abkömmlinge oder Alkohole, Phenole oder dergleichen,
- (d) sulfonierte Stoffe jener Art, von der im Fachgebiet bekannt ist, daß sie weichmachende Eigenschaften verleihen, also beispielsweise Lignosulfonate und sulfonierte Naphthalensalze.

In die zementartige Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung kann ein hochsiedendes Polyol wie beispielsweise Glyzerol, ein Alkylenglykol oder ein Polyalkylenglykol einbezogen werden. Wir haben beobachtet, daß ein solches Polyol die Aufrechterhaltung einer hohen Biegefestigkeit des zementartigen Erzeugnisses unterstützt, und dies insbesondere dann, wenn das Abbinden des Erzeugnisses unter erhöhter Temperatur erfolgte.

Die erfindungsgemäße zementartige Zusammensetzung sowie das daraus hergestellte Erzeugnis kann ein korpuskuläres Aggregat wie beispielsweise Sand, Silikonkarbid oder Tonerde enthalten. Vorzugsweise besitzt das Aggregat eine geringe Teilchengröße, beispielsweise weniger als 200 Mikron. In den Fällen, in denen die Zusammensetzung und das Erzeugnis ein solches korpuskuläres Aggregat enthalten, beziehen sich die bislang angegebenen Anteile an Polymer oder Kopolymer - beispielsweise 1 % bis 15 % - nunmehr auf Masseanteile Polymer oder Kopolymer an hydraulischem Zement plus teilchenweisem

Aggregat in der Zusammensetzung bzw. im Erzeugnis. Desweiteren sollte der Kapillarrheometertest mit einer Zusammensetzung vorgenommen werden, welche aus hydraulischem Zement plus partikulärem Aggregat (insgesamt 100 Masseanteile), 5 Masseanteilen Polymer oder Kopolymer und 16 Masseanteilen Wasser besteht.

Die erfindungsgemäßen zementartigen Produkte können in jenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, in denen bereits herkömmlicherweise zementartige Erzeugnisse anzutreffen sind, so beispielsweise im Bereich der Herstellung von Platten, Leitungen, Röhren und elektrischen Isolatoren. Die verbesserten Biegeeigenschaften der zementartigen Erzeugnisse ermöglichen es, sie als Ersatzstoffe für andere Materialien wie beispielsweise Kunststoffe und Metalle einzusetzen.

#### Ausführungsbeispiel

Nunmehr sollen anhand der folgenden Ausführungsbeispiele spezifische Verkörperungen der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, wobei sich alle Teilmengenangaben - sofern nicht ausdrücklich anders angegeben - als Masseanteile verstehen.

Die beiliegende Zeichnung zeigt in

Fig. 1: ein Rheometer für die Kapillarrheometerprüfung im Schnitt.

Zunächst wird die Durchführung der bereits erwähnten Kapillarrheometerprüfung bei einer Anzahl von Prüfmischungen aus wasserbindendem Zement und wasserlöslichem oder in

Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer beschrieben.

Eine Prüfmischung aus

100 Teilen hydraulischem Zement

5 Teilen wasserlöslichem oder in Wasser dispergierbarem organischen Polymer oder Kopolymer sowie

16 Teilen Wasser

wurde in einem mit Blättern versehenen Starkschubmischer innig vermischt, sodann wurde die Zusammensetzung wiederholt durch den Walzenspalt einer Doppelwalzenmühle hindurchgeleitet, um eine Platte aus einem plastikähnlichen Teig zu bilden.

Der Teig wurde dann innerhalb von 10 min nach Vollendung des Vermischens einem Kapillarrheometer des in Abbildung 1 dargestellten Typs zugeführt.

Das Rheometer besteht aus einem zylindrischen Kolbenbehälter 1 von 1,3 cm Innendurchmesser und einem im Zylinder 3 des Kolbenbehälters befindlichen Kolben 2. Das untere Ende des Kolbenbehälters trägt eine Spritzöffnung 4 mit einer Kapillare 5 von 0,45 cm Durchmesser und 4,4 cm Länge.

Die Prüfmischung im Rheometer wurde sodann mit einer konstanten Schubgeschwindigkeit von  $0,247 \text{ s}^{-1}$  durch die Öffnung extrudiert, die hierzu benötigte Kraft wurde festgehalten. Die Schubgeschwindigkeit wurde sodann unverzüglich um das Zehnfache auf  $2,47 \text{ s}^{-1}$  gesteigert, auch hierbei wurde die zur Extrusion erforderliche Kraft registriert. Unter Anwendung der Bereits genannten Formel wurden nun aus den ermittelten Extrusionskräften der beiden Schubgeschwindig-

keiten die jeweiligen Schubspannungen errechnet. Danach wurde die Schubspannungsänderung infolge der zehnfachen Vergrößerung der Schubgeschwindigkeit berechnet.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse aufgeführt, die bei Anwendung des Kapillarrheometertests bei einer Anzahl von Prüfmischungen aus wasserbindendem Zement und wasserlöslichem oder in Wasser dispergierbarem organischem Polymer oder Kopolymer erzielt wurden.

Die in der Tabelle in Zentipoise (cps) angegebenen Viskositäten wurden an einer 4 Masse-%igen wässrigen Lösung des Polymers oder Kopolymers bei 20 °C bestimmt, die im Hinblick auf das hydrolysierte Poly(vinylazetat) angegebene Hydrolyse bezieht sich auf den Prozentsatz der Azetatgruppen, welche hydrolysiert worden sind.

Tabelle 1

Test	Zementtyp	Handelsname	Polymer- oder Kopolymertyp	Handels- name	Schubspannung $\text{KNcm}^{-2}$ bei Schubgeschwindigkeit $0,247 \text{ s}^{-1}$ $2,47 \text{ s}^{-1}$	% Verände- rung der Schubspan- nung
A	Calcium aluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydrolisiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 80 % Viskosität 35 cps	Gohsenol KH 17S (Nippon Gohsei)	0,00674      0,01348	+ 100 %
B	Calcium aluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydrolisiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 82 % Viskosität 18 cps	Polyviol 25,240 (Wacker Chemie)	0,00551      0,0111	+ 102 %
C	Hoch- Tonerde	Ciment Fondu (Lafarge)	Hydrolisiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 80 % Viskosität 35 cps	Gohsenol KH 17S (Nippon Gohsei)	0,00424      0,00867	+ 105 %
D	Calcium- aluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydrolisiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 88 % Viskosität 30 cps	Gohsenol GH 17S (Nippon Gohsei)	0,00963      0,017	+ 76 %
E	Calcium silikat (weißer Portland)	Snowcrete (Blue Circle)	Hydrolisiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 80 % Viskosität 35 cps	Gohsenol KH 17S (Nippon Gohsei)	0,0164      0,0222	+ 35 %

Tabelle 1 - Fortsetzung

Test Zementtyp	Handelsname	Polymer- oder Kopolymer	Handelsname	Schubspannung $\text{KNcm}^{-2}$ bei % Veränderung der Schubgeschwindigkeit $\text{s}^{-1}$	Schubspannung $\text{KNcm}^{-2}$ bei % Veränderung der Schubspannung $\text{s}^{-1}$
F Calciumsilikat	Snowcrete (Blue Circle)	Hydroxypropylmethyl-Zellulose	Celacol HPM 15000 DS	0,0289	0,0222 - 23 %
G Calciumaluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydroxypropylmethyl-Zellulose	Celacol HPM 15000 DS	0,0738	0,0587 - 20,5 %
H Calciumaluminat	Secar 71 (Lafarge)	Poly(akrylamid)	Cyanamer P 250	0,0389	0,0395 + 1,5 %
I Calciumaluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 99 % Viskosität 30 cps	Gohsenol NH 17S (Nippon Gohsei)	Konnte nicht zu einem plastischen Teig geformt und damit nicht durch das Rheometer extrudiert werden.	
J Calciumaluminat	Secar 71 (Lafarge)	Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) Hydrolyse 50 %	Polyviol W45/450 (Wacker Chemie)	Konnte nicht zu einem plastischen Teig geformt und damit nicht durch das Rheometer extrudiert werden.	



Aus der Tabelle geht hervor, daß die Prüfmischzusammensetzungen aus hydraulischem Zement und Polymer oder Kopolymer der Tests A bis E die Kapillarrheometerprüfung bestehen, sie können somit zur Bildung von erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzungen verwendet werden; demgegenüber haben der wasserbindende Zement und das Polymer oder Kopolymer der Prüfmischzusammensetzungen der Tests F bis J die Kapillarrheometerprüfung nicht bestanden, sie können somit nicht zur Bildung von zementartigen Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wurde unter Zuhilfenahme der bereits oben erwähnten Methode der Quantitativen Mikroskopie das Volumen der Poren mit einer Maximalabmessung von mehr als 15 Mikron als Anteil am Volumen des zementartigen Erzeugnisses ermittelt. Die Gesamtporosität des zementartigen Erzeugnisses, d. h. das Gesamt-Porenvolumen, ausgedrückt als Anteil am tatsächlichen Volumen des Erzeugnisses einschließlich der Poren, wurde gemessen, indem eine Probe des zementartigen Erzeugnisses durch 16-stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 110 °C, getrocknet wurde, sodann die Probe in einem Exsikkator abgekühlt und anschließend gewogen wurde ( $x$  in Gramm) und nunmehr nach Bestimmung der Abmessungen der Probe das Volumen  $Z$  in  $\text{cm}^3$  bestimmt wurde. Sodann wurde die Probe für drei Tage bei 20 °C in Mesitylen eingetaucht, die Probe wurde aus dem Tauchbad genommen, die Oberflächenflüssigkeit wurde durch Abwischen mit einem Tuch entfernt, und die Probe wurde zurückgewogen. Die Schritte des Eintauchens in Mesitylen für drei Tage, des Abwischens und Zurückwiegens wurden dann wiederholt, bis die Probe eine konstante Masse ( $y$ , in Gramm) erreicht hatte.

Der prozentuale Porenanteil am Volumen der Probe wurde nach der Formel

$$\frac{y - x}{0,863 Z} \times 100 \%$$

berechnet.

Die Biegefestigkeiten der zementartigen Erzeugnisse wurden an Streifen gemessen, welche mittels einer diamantenbestückten Säge aus Platten herausgeschnitten worden waren. Die Streifen wurden einer Dreipunkt-Biegeprüfung auf einer Instron-Maschine ausgesetzt.

Die Biegefestigkeit der Streifen wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Biegefestigkeit} = \frac{WL}{d^2 w} \times 0,1471 \text{ MPa}$$

Darin sind W = Bruchlast (in kg)

L = Stützweite (in cm)

d = Tiefe (in cm)

w = Breite (in cm).

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird die Herstellung von erfindungsgemäßen zementartigen Zusammensetzungen und zementartigen Erzeugnissen gezeigt.

#### Ausführungsbeispiel 1

100 Teile eines Calciumaluminatzementes (Secar 71) und 7 Teile eines hydrolisierten Poly(vinylazetats) des im obigen Test A verwendeten Typs wurden trocken miteinander ver-

mischt, die so entstandene Mischung wurde zu 11,5 Teilen Wasser hinzugegeben, welches 0,7 Teile Glyzerin enthielt. Die so entstandene Zusammensetzung wurde in einem mit Blättern versehenen Hochschubmischer vermischt, als bröcklige Masse vom Mischer abgenommen und durch wiederholtes Durchsetzen durch den Walzenspalt einer Doppelwalzenmühle zu einer kohäsiven, zusammenhängenden und homogenen Platte verarbeitet. Diese Platte wurde sodann 10 min lang zwischen Poly(ethylenterephthalat)-Platten in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 3 MPa leicht zusammengepreßt. Die 3 mm dicke Platte wurde dann aus der Presse herausgenommen, die Poly(ethylenterephthalat)-Platten wurden entfernt, und die so hergestellte Platte wurde durch 24-stündiges Stehenlassen bei 20 °C sowie Erwärmen auf 80 °C für weitere 15 h getrocknet.

Die zementartige Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	168 MPa
Porosität	<0,5 %
Poren (> 15 Mikron)	<0,1 %

Zum Zwecke des Vergleiches wurde die obige Vorgehensweise mit einer Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydroxypropylmethyl-Zellulose des in Test G verwendeten Typs	5 Teile
Wasser	14 Teile

wiederholt, wobei allerdings die Zusammensetzung 16 h lang bei 20 °C in einer hydraulischen Presse gepreßt wurde, bevor sie der Trocknung bei 20 °C über 24 h sowie bei 80 °C über weitere 15 h hinweg ausgesetzt wurde.

Die so hergestellte zementartige Platte zeigte die folgenden Eigenschaften:

Biegefestigkeit	58 MPa
Porosität	17,2 %
Poren ( > 15 Mikron)	< 0,2 %

Ausführungsbeispiel 2

Wiederholt wurde die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 1 mit einer Zusammensetzung aus

Tonerreichem Zement (Ciment Fondu)	100 Teile
Hydrolisiertem Poly(vinylazetat) des in Test C verwendeten Typs	7 Teile
Wasser	11 Teile
Glyzerin	0,7 Teile

Die daraus hergestellte zementartige Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	165,5 MPa
Porosität	< 0,5 %
Poren ( > 15 Mikron)	< 0,2 %

Zum Zwecke des Vergleiches wurde die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 1 mit einer Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Polyakrylamid des in Test H verwendeten Typs	7 Teile
Wasser	14 Teile

wiederholt, wobei allerdings das Pressen bei 80 °C über 20 min hinweg erfolgte, danach wurde die Platte 7 Tage lang bei 20 °C getrocknet.

Die zementartige Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	73,5 MPa
Porosität	3,2 %
Poren ( > 15 Mikron)	< 0,2 %

Ausführungsbeispiel 3

Wiederholt wurde die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 1 mit einer Zusammensetzung aus

Calciumsilikatzement (Snowcrete)	100 Teile
Hydrolisiertem Poly(vinylazetat) des in Test E verwendeten Typs	7 Teile
Wasser	13,3 Teile
Glyzerin	0,7 Teile

wobei allerdings das Zusammenpressen in einer hydraulischen Presse über 30 min hinweg erfolgte und der Schritt des 24-stündigen Trocknens bei 20 °C weggelassen wurde.

Die so hergestellte zementartige Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	88 MPa
Porosität	9,5 %
Poren ( > 15 Mikron)	<0,2 %

Zum Zwecke des Vergleiches wurde die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 1 mit einer Zusammensetzung aus

Calciumsilikatzement (Snowcrete)	100 Teile
Hydroxypropylmethyl-Zellulose des in Test F verwendeten Typs	5 Teile
Wasser	14 Teile
Glyzerin	0,5 Teile

wiederholt, wobei allerdings das Zusammenpressen mittels einer hydraulischen Presse über 30 min hinweg erfolgte.

Die so hergestellte zementartige Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	65 MPa
Porosität	12,2 %
Poren ( > 15 Mikron)	<0,3 %

Ausführungsbeispiele 4 bis 7

In jedem Ausführungsbeispiel wurde der Misch- und Mahlgang gemäß Ausführungsbeispiel 1 vorgenommen. In den Ausführungsbeispielen 4, 5, 6 und 7 bestand die zementartige Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydrolisiertem Poly(vinylazetat) des in Test B verwendeten Typs	5 Teile
Wasser	12 Teile

mit der Ausnahme, daß in Ausführungsbeispiel 5 die Zusammensetzung 11 Teile Wasser enthielt. Die Härtingsbedingungen waren folgendermaßen:

- Ausführungsbeispiel 4 Pressen in die Plattenform, Absetzen des Druckes, Stehenlassen bei 20 °C über 38 Tage hinweg.
- Ausführungsbeispiel 5 Wie in Ausführungsbeispiel 4, jedoch Stehenlassen über 45 Tage hinweg.
- Ausführungsbeispiel 6 Pressen zu einer Platte in einer hydraulischen Presse bei 20 °C und 3 MPa über 16 h hinweg, sodann Trocknen durch Stehenlassen bei 20 °C über 38 Tage hinweg.
- Ausführungsbeispiel 7 Wie Ausführungsbeispiel 6, jedoch Stehenlassen über 45 Tage hinweg.

Die Eigenschaften der zementartigen Platten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Ausführungs- beispiel	Biegefestigkeit MPa	Poren (> 15 Mikron) %
4	68	5,9
5	61,8	16
6	120,5	<0,1
7	139	<0,1

Zum Zwecke des Vergleiches wurde der Misch- und Mahlgang nach Ausführungsbeispiel 1 sowie das Aushärten nach Ausführungsbeispiel 5 mit einer Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydroxypropylmethyl-Zellulose des in Test F verwendeten Typs	5 Teile
Wasser	16 Teile

wiederholt.

Die zementartige Platte wies folgende Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	27 MPa
Poren (> 15 Mikron)	9,6 %

#### Ausführungsbeispiele 8 bis 16

In diesen Ausführungsbeispielen wurden 100 Teile Calciumaluminatzement (Secar 71) sowie die in Tabelle 3 aufgeführten unterschiedlichen Anteile von hydrolysiertem Poly(vinylacetat) laut Anwendung in Test B, Glycerin und Wasser in einem mit Blättern versehenen Hochleistungs-Schubmischer miteinander vermischt und gemäß Ausführungsbeispiel 1 unter Einsatz einer Doppelwalzenmühle in Plattenform gebracht. Die Platten wurden anschließend in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 5 MPa 20 min lang

zusammengepreßt sowie durch 18-tägiges Stehenlassen bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Die Biegefestigkeiten und Biegemoduln der Platten sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Ausf.- beisp.	Poly (vinyl- azetat) Teile	Wasser Teile	Glyzerin Teile	Biegefestig- keit MPa	Biege- modul GPa
8	3	13	0,3	53	29,7
9	4	12	0,4	91	33,4
10	5	11	0,5	133	43,3
11	6	10	0,6	124	34
12	7	10	0,7	166	38,7
13	8	10	0,8	129	31,2
14	8,5	11	0,85	177	35,7
15	10	12	1,0	148	32,7
16	12	14	1,2	126	23,4

Ausführungsbeispiel 17

Nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise wurde eine Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	50 Teile
Sand (Größe < 180 Mikron)	50 Teile
Hydrolysiertem Poly(vinylazetat) des in Test A verwendeten Typs	5 Teile
Wasser	16 Teile

der Kapillarrheometerprüfung mit den folgenden Ergebnissen unterzogen:



Schubgeschwindigkeit s <sup>-1</sup>	Schubspannung KN cm <sup>-2</sup>
0,247	0,00519
2,47	0,009908

Die Veränderung der Schubspannung betrug 90,9 %. Der Mischgang nach Ausführungsbeispiel 1 wurde sodann durchgeführt, um eine Platte herzustellen, welche folgende Zusammensetzung aufwies:

Calciumaluminatzement (Secar 71)	50 Teile
Sand (Größe < 180 Mikron)	50 Teile
Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) des in Test A verwendeten Typs	7 Teile
Wasser	8,8 Teile
Glyzerin	0,7 Teile

Die Platte wurde in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 3 MPa 10 min lang zusammengepreßt, sodann schloß sich ein 18-stündiges Trocknen bei 80 °C an. Die Platte wies die folgenden Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	121,7 MPa
Biegemodul	47,8 GPa
Poren > 15 Mikron	nicht feststellbar
Porosität	0,7 %

#### Ausführungsbeispiel 18

Nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise wurde eine Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	50 Teile
Tonerde (Aloxit MW)	50 Teile
Hydrolysiertem Poly(vinylazetat) des in Test A verwendeten Typs	5 Teile

Wasser 16 Teile  
der Kapillarrheometerprüfung mit den folgenden Ergebnissen  
unterzogen:

Schubgeschwindigkeit $s^{-1}$	Schubspannung $KN\ cm^{-2}$
0,247	0,0057
2,47	0,0112

Die Veränderung der Schubspannung betrug 96,5 %. Der Mischgang nach Ausführungsbeispiel 1 wurde sodann durchgeführt, um eine Platte herzustellen, welche folgende Zusammensetzung aufwies:

Calciumaluminatzement (Secar 71)	50 Teile
Tonerde (Aloxit MW)	50 Teile
Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) des in Test A verwendeten Typs	7 Teile
Wasser	8,3 Teile
Glyzerin	0,7 Teile

Die Platte wurde in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 3 MPa 10 min lang zusammengedrückt, sodann schloß sich ein 18-stündiges Trocknen bei 80 °C an. Die Platte wies folgende Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	142 MPa
Biegemodul	64,5 GPa
Poren > 15 Mikron	<0,1 %
Porosität	0,3 %

#### Ausführungsbeispiel 19

Nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise wurde eine Zusammensetzung aus

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydrolysiertem Poly(vinylazetat) (Wacker 30,240, Hydrolyse 77 %, rel. Molekülmasse 107 000)	5 Teile
Wasser	16 Teile

der Kapillarrheometerprüfung mit den folgenden Ergebnissen unterzogen:

Schubgeschwindigkeit $s^{-1}$	Schubspannung $KN\ cm^{-2}$
0,247	0,00613
2,47	0,0121

Die Veränderung der Schubspannung betrug 98 %. Der Mischgang nach Ausführungsbeispiel 1 wurde sodann durchgeführt, um eine Platte mit folgender Zusammensetzung herzustellen:

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) vom obengenannten Typ	7 Teile
Glyzerin	0,7 Teile
Wasser	9,8 Teile

Die Platte wurde nach der in Ausführungsbeispiel 18 beschriebenen Weise gepreßt und getrocknet. Die Platte wies folgende Eigenschaften auf:

Biegefestigkeit	116 MPa
Biegemodul	47,8 GPa
Poren > 15 Mikron	<0,2 %
Porosität	0,1 %

Zum Zwecke des Vergleichs wurde die obige Vorgehensweise in zwei separaten Experimenten wiederholt, wobei es sich allerdings bei dem Polymer in den Zusammensetzungen um hydrolysier-

tes Poly(vinylazetat) 99 % Hydrolyse bzw. um hydrolysiertes Poly(vinylazetat) 46 % Hydrolyse handelte. In beiden Versuchen erwies es sich als unmöglich, eine für den Kapillarrheometertest ausreichend gut vermischte Zusammensetzung zu gewinnen, desgleichen gelang es nicht, in der Doppelwalzenmühle eine bindige Platte herzustellen.

#### Ausführungsbeispiele 20 und 21

Zementartige Zusammensetzungen wurden aus Zusammensetzungen zubereitet, welche

Calciumaluminatzement (Secar 71)	100 Teile
Hydrolysiertes Poly(vinylazetat) des in Test A verwendeten Typs	5 Teile
Wasser (in Ausführungsbeispiel 20)	18 Teile
(in Ausführungsbeispiel 21)	24 Teile

enthielten.

Die Zusammensetzungen wurden zubereitet, indem das hydrolysierte Poly(vinylazetat) und Wasser in einem Winkworth-Sigmaflügelmischer unter einem Vakuum von 73,5 cm Quecksilber vermischt wurden, das Vakuum aufgehoben wurde, der Mischer mit dem Zement befüllt, das Vakuum wieder hergestellt und nun für weitere 10 min vermischt wurde. Der daraus hervorgehende Teig wurde dem Mischer entnommen und mit der Hand in Plattenform gebracht, durch 18-stündiges Liegenlassen bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie daran anschließendes Erwärmen auf 80 °C über weitere 18 h wurde die Platte getrocknet.

Die Platten wiesen folgende Eigenschaften auf:

235991 4

- 36 -

5.5.82

60 199 18

	<u>Ausf.-beisp.20</u>	<u>Ausf.-beisp. 21</u>
Biegefestigkeit, MPa	117	76
Biegemodul, GPa	38,5	28
Poren > 15 Mikron	0,6 %	0,7 %
Porosität	3,6 %	9,2 %

Erfindungsanspruch

1. Zementartige Zusammensetzung aus
  - (a) mindestens einem wasserbindenden Zement,
  - (b) Wasser in einem Anteil von nicht mehr als 25 Masse-% (bezogen auf die Masse der Zusammensetzung) und
  - (c) mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren organischen Polymer oder Kopolymer in einem Anteil von 1...15 Masse-% (bezogen auf den wasserbindenden Zement in der Zusammensetzung),gekennzeichnet dadurch, daß der wasserbindende Zement und das Polymer oder Kopolymer in einer Weise ausgewählt werden, daß eine aus 100 Teilen (Masseanteilen) wasserbindenden Zements, 5 Masseanteilen Polymer oder Kopolymer und 16 Masseanteilen Wasser bestehende Prüfmischung bei Extrusion in einem Kapillarrheometer eine mindestens 25 %ige Steigerung der Schubspannung aushält, wenn die Schubgeschwindigkeit um das Zehnfache gesteigert wird und die gemessenen Schubgeschwindigkeiten sich im Bereich zwischen  $0,1$  und  $5 \text{ s}^{-1}$  bewegen.
2. Zementartige Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der wasserbindende Zement und das Polymer oder Kopolymer derart ausgewählt werden, daß die Prüfmischung eine mindestens 50 %ige Steigerung der Schubspannung aushält, wenn die Schubgeschwindigkeit der Prüfmischung um das Zehnfache erhöht wird.
3. Zementartige Zusammensetzung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem organischen Polymer oder Kopolymer um hydrolysiertes Vinylacetat-Polymer oder -Kopolymer handelt.

4. Zementartige Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei organischen Polymer oder Kopolymer um hydrolysierte Poly(vinylazetat) handelt.
5. Zementartige Zusammensetzung nach Punkt 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrolysegrad des Vinylazetat-Polymers oder -Kopolymers mindestens 50 % beträgt.
6. Zementartige Zusammensetzung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß sich der Hydrolysegrad im Bereich von 70 % bis 90 % bewegt.
7. Zementartige Zusammensetzung nach irgendeinem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung mindestens 3 Masse-% organisches Polymer oder Kopolymer (bezogen auf die Masse des wasserbindenden Zements in der Zusammensetzung) enthält.
8. Zementartige Zusammensetzung nach irgendeinem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem wasserbindenden Zement um einen aluminiumhaltigen Zement oder um einen Calciumsilikatzement handelt.
9. Zementartige Zusammensetzung nach irgendeinem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung nicht mehr als 18 Masse-% Wasser enthält.
10. Zementartige Zusammensetzung nach irgendeinem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung ein in Teilchenform vorliegendes Aggregat enthält und daß der wasserbindende Zement und das Polymer oder Kopolymer derart ausgewählt wurden, daß eine aus wasserbin-

dendem Zement plus korpuskulärem Aggregat (zusammen 100 Masseanteile), 5 Masseanteilen Polymer oder Kopolymer und 16 Masseanteilen Wasser bestehende Zusammensetzung bei Extrusion in einem Kapillarrheometer eine mindestens 25 %ige Steigerung der Schubspannung aushält, wenn die Schubgeschwindigkeit um das Zehnfache gesteigert wird und die gemessenen Schubgeschwindigkeiten sich im Bereich zwischen  $0,1$  und  $5 \text{ s}^{-1}$  bewegen.

11. Zementartiges Erzeugnis, gekennzeichnet dadurch, daß es durch Abbinden einer zementartigen Zusammensetzung nach irgendeinem der Punkte 1 bis 10 hergestellt wurde.
12. Zementartiges Erzeugnis nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß nicht mehr als 2 % des Erzeugnis-Gesamtvolumens aus Poren mit einer Maximalabmessung von über 100 Mikron bestehen.
13. Zementartiges Erzeugnis nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß nicht mehr als 0,5 % des Erzeugnis-Gesamtolumens aus Poren mit einer Maximalabmessung von über 15 Mikron bestehen.
14. Zementartiges Erzeugnis nach irgendeinem der Punkte 11 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß es einen Porenanteil von nicht mehr als 3 % des sichtbaren Erzeugnisvolumens beinhaltet.
15. Zementartiges Erzeugnis nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß es einen Porenanteil von nicht mehr als 1 % des sichtbaren Erzeugnisvolumens beinhaltet.



16. Zementartiges Erzeugnis, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Biegefestigkeit von mindestens 100 MPa aufweist.
17. Zementartiges Erzeugnis nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Erzeugnis eine Biegefestigkeit von mindestens 150 MPa aufweist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

235991 4

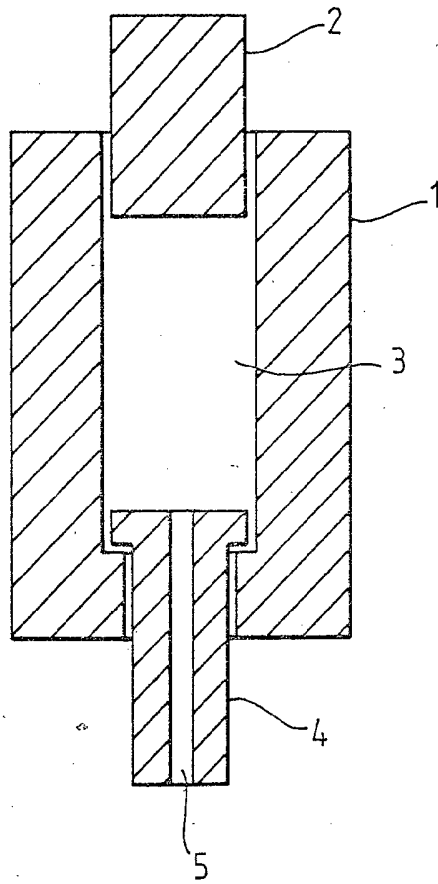


Fig.1.