

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390643** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.06.30

(51) Int. Cl. *C04B 28/04* (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.08.25

(54) **СТРОИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ**

(31) 20192856.1

(32) 2020.08.26

(33) EP

(86) PCT/EP2021/073434

(87) WO 2022/043347 2022.03.03

(71) Заявитель:
**КОНСТРАКШН РИСЁРЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Лоренц Клаус, Зайдль Вольфганг,
Миткина Татьяна, Химмеляйн
Забине, Швезиг Петер, Бандьера
Массимо, Заксенхаузер Бернхард,
Рамзи Фарра, Карнелли Давиде,
Паркс Йоханна, Вельдерт Кай
Штеффен, Кляйн Маттиас (DE),
Рамру Бени Джасвир (AE)**

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) Строительный состав содержит: а) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция; б) необязательно, посторонний источник алюмината; в) источник сульфата; г) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты; и (II) по меньшей мере один из источника бората и источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более, органических карбонатов, и их смесей; и д) полиол в количестве, составляющем 0,2-2,5 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества а). Состав содержит 0,05-0,2 моля всего доступного алюмината, в пересчете на Al(OH)₄⁻, из минеральных фаз алюмината кальция плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества а); и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4-2,0. Строительный состав демонстрирует высокую раннюю прочность и достаточное время открытой выдержки. При этом преимущественные эффекты легко достигаются для целого ряда цементов с различающимися элементными составами.

A1

202390643

202390643

A1

СТРОИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ

5 Настоящее изобретение относится к строительному составу и свежесмешанному строительному составу.

Изготовленные заранее элементы из бетона, такие как модульные строительные конструкции, получают посредством смешивания материалов, включающих цемент, заполнитель, воду, и диспергирующее вещество, формования в различных формах, и отверждения. Поскольку форму используют повторно много раз, с точки зрения производительности и для увеличения коэффициента использования формы, важно, чтобы бетоны демонстрировали высокую раннюю прочность.

WO 2012/133870 A1 раскрывает способ изготовления отвержденного изделия из гидравлического состава, который включает стадии изготовления гидравлического состава посредством смешивания глицерина, цемента и воды, при этом гидравлический состав содержит сульфат-ионы в определенном соотношении; и выдерживания и отверждения гидравлического состава.

Известно, что диспергирующие вещества добавляют в водные суспензии гидравлических вяжущих вещества для улучшения их удобоукладываемости, т.е. смешиваемости, растекаемости, распыляемости, перекачиваемости или текучести. Такие добавки способны предотвращать образование твердых агломератов и диспергировать уже присутствующие и вновь образованные в результате гидратации частицы и, таким образом, улучшать удобоукладываемость. Для превращения порошкообразных вяжущих веществ в свежесмешанную пригодную для обработки форму, требуется значительно больше воды для затворения, чем это необходимо для последующего процесса гидратации и отверждения. Пустоты, образуемые в теле бетона в результате избытка воды, которая впоследствии испаряется, приводят к получению низкой механической прочности и механического сопротивления. Для того, чтобы уменьшить избыточную пропорцию воды при заданной рабочей консистенции и/или для улучшения удобоукладываемости при заданном соотношении вода/вяжущее вещество, применяют добавки, которые обычно называют

уменьшающими содержание воды агентами или пластифицирующими добавками.

При гидратации вяжущей системы, в результате быстрой реакции образуется этtringит. Этtringит представляет собой соединение сульфата алюминия и кальция, имеющее формулу $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$, или, в качестве альтернативы, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция, среди прочего, ответственна за схватывание и развитие ранней прочности на сжатие цементирующего состава. Этtringит образуется в виде длинных игольчатых кристаллов. Однако, вновь образованные небольшие игольчатые кристаллы этtringита имеют тенденцию ухудшать удобоукладываемость или текучесть цементирующего состава, и кроме того, этtringит содержит 32 моля воды в своей стехиометрической формуле. Это означает, что при образовании этtringита значительное количество воды связывается в твердые кристаллы. На вновь развивающихся поверхностях этtringита адсорбируется дополнительное количество воды. В результате, текучесть состава уменьшается.

WO 2019/077050 A1 раскрывает состав для контроля схватывания для вяжущих систем, содержащий а) конденсат амина и глиоксиловой кислоты, и б) по меньшей мере один из (I) источника бората и (II) источника карбоната. Сообщается, что состав подавляет образование этtringита из алюминатных фаз и ингибирует кристаллизацию этtringита. Ввиду замедляющего действия состава для контроля схватывания, дозировка диспергирующего(-их) вещества(веществ), необходимая для получения заданной текучести вяжущей системы, может уменьшаться.

Однако, было обнаружено, что известные технологии замедления образования этtringита хорошо работают в некоторых подобранных составах смесей или применениях и с определенными цементами или клинкерами, при том, что в других случаях эффект не столь выражен.

Настоящее изобретение, соответственно, направлено на обеспечение строительного состава, демонстрирующего высокую раннюю прочность и достаточное время открытой выдержки. Преимущественные эффекты изобретения должны легко достигаться для целого ряда цементов с различными элементными составами.

Указанная выше задача решается с помощью строительного состава, содержащего

- а) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция;
- б) необязательно, посторонний источник алюмината;
- в) источник сульфата;
- г) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты; и (II) по меньшей мере один из источник бората и источник карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, органических карбонатов, и их смесей; и
- д) полиол в количестве, составляющем $0,2 - 2,5 \text{ мас. \%}$, из расчета количества цементного вяжущего вещества а);
- при этом состав содержит $0,05 - 0,2$ моля всего доступного алюмината, в пересчете на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества а); и молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет $0,4 - 2,0$.

Цементное вяжущее вещество а) содержит одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз кристаллического алюмината кальция.

Для удобства, минералогические фазы в этой заявке обозначены соответствующим обозначением цемента. Первичные соединения представлены в обозначении цемента посредством разновидностей оксидов: С для CaO , М для MgO , S для SiO_2 , для Al_2O_3 , \$ для SO_3 , F для Fe_2O_3 , и Н для H_2O .

Как правило, минеральные фазы силиката кальция и минеральные фазы алюмината кальция составляют по меньшей мере 90 мас. \% цементного вяжущего вещества а). Кроме того, минеральные фазы силиката кальция предпочтительно составляют по меньшей мере 60 мас. \% цементного вяжущего вещества а), более предпочтительно по меньшей мере 65 мас. \% , наиболее предпочтительно $65 - 75 \text{ мас. \%}$.

Соответственно, минеральные фазы силиката кальция выбирают из C3S (алит) и C2S (белит). Минеральные фазы силиката кальция обеспечивают в основном свойства конечной прочности.

5 Как правило, количество цементного вяжущего вещества а) в строительном составе составляет по меньшей мере 8 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 10 мас. %, более предпочтительно по меньшей мере 15 мас. %, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 мас. %, из расчета содержания твердых веществ строительного состава.

10 Соответственно, минеральные фазы алюмината кальция выбирают из C3A, C4AF и C12A7, в частности, C3A и C4AF.

В одном варианте осуществления, цементное вяжущее вещество а) представляет собой портландцемент, в частности, обычный портландцемент (ОПЦ). Термин "портландцемент" обозначает любую цементную смесь, содержащую портландцементный клинкер, в частности, СЕМ I в соответствии со 15 стандартом EN 197-1, параграф 5.2. Предпочтительным цементом является обычный портландцемент (ОПЦ) в соответствии с DIN EN 197-1. Фазы, составляющие портландцемент, в основном представляют собой алит (C3S), белит (C2S), алюминат кальция (C3A), ферроалюминат кальция (C4AF) и другие второстепенные фазы. Доступный на рынке ОПЦ может либо содержать сульфат 20 кальция (< 7 мас. %), либо практически не содержать сульфата кальция (< 1 мас. %).

В соответствии с изобретением, строительный состав содержит 0,05 - 0,2 моля всего доступного алюмината, в пересчете на $Al(OH)_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция плюс необязательный посторонний источник алюмината, 25 на 100 г цементного вяжущего вещества а). Предпочтительно, строительный состав содержит по меньшей мере 0,065 моля, в частности, по меньшей мере 0,072 моля, всего доступного алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества а).

30 Было обнаружено, что строительные составы, содержащие по меньшей мере 0,05 моля всего доступного алюмината на 100 г цементного вяжущего вещества а), демонстрируют оптимальные характеристики, касающиеся времени открытой выдержки до схватывания и развития ранней прочности. В противном случае, если цементное вяжущее вещество содержит более 0,2 моля всего

доступного алюмината на 100 г цементного вяжущего вещества а), то время открытой выдержки является короче, так как развитие ранней прочности является очень быстрым.

Обычно, приблизительные пропорции основных минералов в
5 портландцементе рассчитывают с помощью формулы Бога (*для расчета минералогического состава клинкера*), которая, в свою очередь, основана на элементном составе клинкера, определенном, например, с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Такие методы обеспечивают оксидный состав элементов. Это означает, что количество Al указывается как Al_2O_3 . Было
10 обнаружено, что цементы с явно одинаковым содержанием Al_2O_3 демонстрируют совершенно разные свойства, касающиеся ранней прочности и регулируемости посредством регулирования гидратации. Цемент включает очень разные источники Al по минералогической природе и растворимости. Настоящие изобретатели обнаружили, что не весь Al пригоден или доступен для
15 образования этtringита. Только Al-содержащие минеральные фазы с достаточной растворимостью в водной среде цементной пасты участвуют в образовании этtringита. Другие Al-содержащие минералы, такие как кристаллические оксиды алюминия, например корунд, не образуют алюминат в водных средах, вследствие их ограниченной растворимости. Следовательно,
20 только элементный анализ не может обеспечить надежных значений доступного алюмината.

Следовательно, изобретение основано на доступном алюминате, в пересчете на $Al(OH)_4^-$. “Доступный алюминат” охватывает минеральные фазы и Al-содержащие соединения, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ в
25 щелочных водных средах. Фазы алюмината кальция, такие как С3А ($Ca_3Al_2O_6$), растворяются в щелочной водной среде, в результате чего получают ионы $Al(OH)_4^-$ и Ca^{2+} . Для целей этого изобретения, концентрация минеральных фаз и Al-содержащих соединений, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ представляется в виде моля $Al(OH)_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества а).

30 Считается, что обычные минеральные фазы алюмината кальция – в отличие от кристаллических оксидов алюминия – являются источниками доступного алюмината. Соответственно, количество доступного алюмината в данном цементном вяжущем веществе можно определить методами, которые позволяют

различать минеральные фазы, которые составляют цементное вяжущее вещество. Полезным методом для этой цели является уточнение Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). Этот метод программного обеспечения применяют для уточнения целого ряда параметров, включающих параметры решетки, положение пика, интенсивность и форму. Это позволяет рассчитывать теоретические дифракционные картины. Как только рассчитанная дифракционная картина будет практически идентична данным исследуемого образца, можно определить точную количественную информацию о содержащихся минеральных фазах.

10 Как правило, минеральные фазы алюмината кальция, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ в щелочных водных средах, представляют собой алюминат трикальция (C3A), алюминат монокальция (CA), майенит (C12A7), гроссит (CA2), Q-фазу (C20A13M3S3) или четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF). С практической точки зрения, если цементное вяжущее вещество а)

15 представляет собой портландцемент, то, как правило, достаточно оценить только следующие минеральные фазы: алюминат трикальция (C3A), алюминат монокальция (CA), майенит (C12A7) и четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF), в частности, алюминат трикальция (C3A) и четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF).

20 В качестве альтернативы, количество доступного алюмината может быть получено посредством определения общего количества Al на основе элементного состава цементного вяжущего вещества а), например, с помощью XRF, и вычитания из него количества кристаллических соединений алюминия, не способных образовывать доступный алюминат, которое определено

25 посредством XRD и уточнения Ритвельда. Этот метод также учитывает аморфные, растворимые соединения алюминия, которые способны образовывать доступный алюминат. Такие кристаллические соединения алюминия, не способные образовывать доступные алюминаты, включают соединения группы мелилитов, например, геленит (C2AS), соединения группы шпинелей, например,

30 шпинель (MA), муллит ($Al_2Al_{2+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$), и корунд (Al_2O_3).

В одном варианте осуществления, в изобретении применяют цементные вяжущие вещества, содержащие 0,05 - 0,2 моля доступного алюмината из

минеральных фаз алюмината кальция, как определено, например, с помощью XRD анализа.

В качестве альтернативы, если цементное вяжущее вещество а) само по себе содержит недостаточную концентрацию доступного алюмината на 100 г цементного вяжущего вещества а), то может добавляться посторонний источник алюмината б). Следовательно в некоторых вариантах осуществления, строительный состав содержит посторонний источник алюмината б).

Посторонний источник алюмината б) обеспечивает доступный алюминат, который определен выше. Соответственно, посторонний источник алюмината б) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия, аморфный гидроксид алюминия; а также из содержащих кальций источников алюмината, таких как высокоглиноземистый цемент, сульфоалюминатный цемент или минеральные фазы синтетического алюмината кальция.

Полезные соли алюминия(III) представляют собой соли алюминия(III), которые легко образуют $Al(OH)_4^-$ в щелочной водной среде. Подходящие соли алюминия(III) включают, но не ограничиваются ими, галогениды алюминия, такие как хлорид алюминия(III), и их соответствующие гидраты, аморфные оксиды алюминия, гидроксиды алюминия или их смешанные формы, сульфаты алюминия или содержащие сульфат соли алюминия, такие как калиевые квасцы, и их соответствующие гидраты, нитрат алюминия, нитрит алюминия и их соответствующие гидраты, комплексы алюминия, такие как триформат алюминия, триацетат алюминия, диацетат алюминия и моноацетат алюминия, содержащие алюминий металлоорганические структуры, например, фумарат алюминия, например Basolite™ A520, и оксогидраты алюминия M(II), например гидрогранат. Гидроксиды алюминия(III) могут быть кристаллическими или аморфными. Предпочтительно, применяют аморфный гидроксид алюминия.

Цемент с высоким содержанием алюмината означает цемент, содержащий высокую концентрацию фаз алюмината кальция, например, по меньшей мере 30 мас. %. Если точнее, указанная минералогическая фаза алюминатного типа содержит алюминат трикальция (C3A), алюминат монокальция (CA), майенит

(C12A7), четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF), или комбинацию нескольких из указанных фаз.

Сульфоалюминатный цемент имеет содержание ялимита (химическая формула $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ или C4A3\$ в обозначении цемента), обычно
5 составляющее более 15 мас. %.

Подходящие минеральные фазы синтетического алюмината кальция включают аморфный майенит (C12A7).

Строительный состав содержит источник сульфата в). Источник сульфата представляет собой соединение, способное обеспечивать сульфат-ионы в
10 щелочной водной среде. Как правило, источник сульфата имеет растворимость в воде, составляющую по меньшей мере $0,6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость в воде источника сульфата целесообразно определять в воде с начальным значением pH, равным 7.

В частности, молярное соотношение всего доступного алюмината к
15 сульфату находится в диапазоне 0,4 - 2,0, предпочтительно 0,57 - 0,8, в частности, составляет примерно 0,67. Это означает, что соотношения компонентов в смеси в составе подбирают таким образом, чтобы из доступного алюмината образовывалась максимально возможная доля этtringита.

Как упоминалось ранее, портландцемент в своей доступной на рынке форме
20 обычно содержит небольшие количества источника сульфата. Если собственное количество сульфата является неизвестным, его можно определить методами, известными специалисту в данной области, такими как элементный анализ с помощью XRF. Обычно применяемые в качестве источника сульфата при изготовлении цемента сульфаты щелочноземельных металлов, сульфаты
25 щелочных металлов, или их смешанные формы, такие как гипс, полугидрат, ангидрит, арканит, тенардит, сингенит, лангбейнит, обычно являются кристаллическими, их количество также может определяться с помощью XRD. Как собственное количество сульфата, так и любого добавленного постороннего
30 источника сульфата, учитываются при вычислении молярного соотношения всего доступного алюмината к сульфату.

Как правило, посторонний источник сульфата может быть выбран из дигидрата сульфата кальция, ангидрита, α - и β -полугидрата, т.е. α -бассанита и β -бассанита, или их смесей. Предпочтительно, источником сульфата кальция

является α -бассанит и/или β -бассанит. Другие источники сульфата представляют собой сульфаты щелочных металлов, такие как сульфат калия или сульфат натрия.

Предусматривается, что добавка может действовать как в качестве источника алюминат, так и источника сульфата, например, гексадекагидрат сульфата алюминия или октадекагидрат сульфата алюминия.

Предпочтительно, источник сульфата в) является источником сульфата кальция.

В соответствии с изобретением, строительный состав содержит регулятор образования этtringита. Регулятор образования этtringита содержит (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты; и (II) по меньшей мере один из источника бората и источника карбоната. Источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, органических карбонатов, и их смесей.

Считается, что компонент (I), т.е., глиоксиловая кислота, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты, в комбинации с ионами бората или ионами карбоната из компонента (II), замедляют образование этtringита из алюминатных фаз, происходящих из цементного вяжущего вещества.

Предпочтительно, (I) глиоксиловая кислота, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты присутствует в общем количестве, составляющем 0,2 - 2 мас. %, предпочтительно 0,3 - 1 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Полезные соли глиоксиловой кислоты включают глиоксилаты щелочных металлов, например, глиоксилат натрия и глиоксилат калия.

Полезные производные глиоксиловой кислоты включают полимеры глиоксиловой кислоты и аддукты глиоксиловой кислоты.

В одном варианте осуществления, полимер глиоксиловой кислоты представляет собой конденсат амина и глиоксиловой кислоты. Термин “конденсат амина и глиоксиловой кислоты” предназначен для обозначения конденсата глиоксиловой кислоты с соединением, содержащим амино- или амидогруппы, вступающие в реакцию с альдегидами. Примеры соединений,

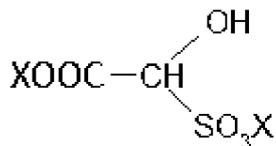
содержащих- вступающие в реакцию с альдегидами амина или амидогруппы, включают мочевины, тиомочевину, меламина, гуанидин, ацетогуанамина, бензогуанамина и другие ацилгуанамины и полиакриламид.

Предпочтительно, конденсат амина и глиоксиловой кислоты представляет собой конденсат меламина и глиоксиловой кислоты, конденсат мочевины и глиоксиловой кислоты, конденсат меламина, мочевины и глиоксиловой кислоты и/или конденсат полиакриламида и глиоксиловой кислоты. Конденсаты мочевины и глиоксиловой кислоты являются особенно предпочтительными. Полезные конденсаты амина и глиоксиловой кислоты и их получение описаны в WO 2019/077050 и включены в эту заявку посредством ссылки.

Конденсаты амина и глиоксиловой кислоты можно получить посредством вступления в реакцию глиоксиловой кислоты с соединением, содержащим вступающие в реакцию с альдегидами амина- или амидогруппы. Глиоксиловая кислота может применяться в виде водного раствора или в виде соли глиоксиловой кислоты, предпочтительно солей щелочных металлов глиоксиловой кислоты. Также, соединение амина может применяться в виде соли, например, в виде солей гуанидиния. Как правило, соединение амина и глиоксиловой кислоты вступает в реакцию в молярном соотношении, составляющем 0,5 - 2 эквивалента, предпочтительно 1 - 1,3 эквивалента, глиоксиловой кислоты на вступающую в реакцию с альдегидами амина- или амидогруппу. Реакцию проводят при температуре 0 - 120 °C, предпочтительно 25 - 105 °C. Значение pH предпочтительно составляет от 0 до 8. Вязкие продукты, полученные в результате реакции, могут применяться как таковые, доводиться до желательного содержания твердых веществ посредством разбавления или выпаривания или испарения до сухого состояния, например, с помощью сушки распылением, сушки в барабанной сушилке, или сушки в потоке горячего воздуха.

Как правило, конденсаты амина и глиоксиловой кислоты имеют молекулярные массы в диапазоне от 500 до 25 000 г/моль, предпочтительно 1000 - 10 000 г/моль, особенно предпочтительно 1000 - 5000 г/моль.

Полезный аддукт глиоксиловой кислоты представляет собой аддукт бисульфита глиоксиловой кислоты формулы



в которой

- 5 X, независимо друг от друга, выбирают из H или катиона, эквивалентного Cat_a причем Cat представляет собой катион, специально не ограниченный, но предпочтительно выбранный из катиона щелочного металла, щелочноземельного металла, цинка, железа, аммония, или фосфония, или их смесей, и представляет собой $1/n$, где n представляет собой валентность катиона. Аддукт бисульфита
- 10 глиоксиловой кислоты может быть получен, как описано в WO 2017/212045.

При том, что глиоксиловая кислота и соли глиоксиловой кислоты являются твердыми веществами, конденсаты глиоксиловой кислоты, как правило, являются жидкостями в условиях окружающей среды. Это может способствовать их однородному распределению в составе.

- 15 Компонент (II) представляет собой по меньшей мере один из источника бората и источника карбоната.

Источник бората обычно содержит быстро растворимое, недорогое, соединение бората. Подходящие источники бората включают буру, борную кислоту, колеманит, и гексагидроборат.

- 20 В случае его применения, источник бората предпочтительно присутствует в количестве, составляющем 0,3 - 1 мас. %, предпочтительно 0,3 - 0,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Источник карбоната может быть неорганическим карбонатом, имеющим растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 25 Растворимость в воде неорганического карбоната целесообразно определять в воде с начальным значением pH, равным 7. Понятно, что значение pH на пределе растворимости выше, чем начальное значение pH.

- 30 В предпочтительном варианте осуществления, регулятор образования этtringита содержит (II) источник карбоната. Присутствие источника карбоната обеспечивает то, что вода для затворения изначально имеет высокую

концентрацию карбонат-ионов. Считается, что карбонат-ионы адсорбируют на поверхностях минеральной фазы наряду с глиоксиловой кислотой, солями глиоксиловой кислоты и производными глиоксиловой кислоты. Последние также будут частично оставаться в поровом растворе и изначально предотвращать образование этtringита.

Предпочтительно, источник карбоната присутствует в количестве, составляющем 0,3 - 1 мас. %, предпочтительно 0,3 - 0,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Источник карбоната может быть неорганическим карбонатом, имеющим растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более.

Термин "неорганический карбонат" предназначен для обозначения соли угольной кислоты, т.е., соли, которая характеризуется присутствием карбонат-иона (CO₃²⁻) и/или иона гидрокарбоната (HCO₃⁻).

В одном варианте осуществления, неорганический карбонат, соответственно, может быть выбран из карбонатов щелочных металлов, таких как карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия или карбонат лития, а также из карбонатов щелочноземельных металлов, удовлетворяющих требуемую растворимость в воде, таких как карбонат магния. Дополнительные подходящие неорганические карбонаты включают карбонаты азотистых оснований, такие как карбонат гуанидиния и карбонат аммония. Карбонат натрия и бикарбонат натрия являются особенно предпочтительными.

В качестве альтернативы, источник карбоната выбирают из органических карбонатов. "Органические карбонат" обозначает сложный эфир угольной кислоты. Органический карбонат гидролизуеться в присутствии вяжущей системы с высвобождением карбонат-ионов. В одном варианте осуществления, органический карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, глицеринкарбоната, диметилкарбоната, ди(гидроксиэтил)карбоната или их смесь, предпочтительно из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, и глицеринкарбоната или их смеси, и в частности, из этиленкарбоната и/или пропиленкарбоната. При этом также могут применяться смеси неорганических карбонатов и органических карбонатов.

Соотношение массы компонента (I) к компоненту (II) обычно находится в диапазоне от примерно 10:1 до примерно 1:10, предпочтительно составляет примерно 5:1 - примерно 1:5 или примерно 1:1 - примерно 1:4.

В соответствии с изобретением, строительный состав содержит полиол в количестве, составляющем 0,2 - 2,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Считается, что полиолы, такие как глицерин, хелатируют ионы кальция, например, сульфат кальция или СЗА. В результате, ускоряется диссоциация ионов кальция. Хелатирование ионов кальция также стабилизирует кальций в растворе и ускоряет растворение фаз алюмината кальция, тем самым обеспечивая большую доступность алюмината из указанных фаз алюмината кальция.

При том, что количество полиола может соответственно варьироваться в пределах указанных выше диапазонов, было обнаружено, что оптимальное количество полиола, которое должно добавляться в строительный состав в соответствии с изобретением, до некоторой степени зависит от тонкости помола цементного клинкера. В качестве общего правила, количество полиола д) составляет 0,2 - 1 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а), если удельная площадь поверхности по Блейну цементного вяжущего вещества а) составляет 1500 - 4000 см²/г, и количество полиола д) составляет более 1, до 2,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а), если удельная площадь поверхности по Блейну составляет более 4000 см²/г. Однако, дополнительные вещества, такие как наполнители или дополнительные цементные материалы, могут до некоторой степени мешать определению удельной площади поверхности по Блейну клинкера.

Соответственно, приведенное выше общее правило применяется в основном к цементным вяжущим веществам, по сути не содержащим дополнительных веществ, таких как наполнители или дополнительные цементные материалы. Удельную площадь поверхности по Блейну можно определить в соответствии с DIN EN 196-6.

“Полиол” предназначен для обозначения соединения, имеющего по меньшей мере две спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, например, 3, 4, 5 или 6 спиртовых гидроксильных групп. Полиолы, имеющие

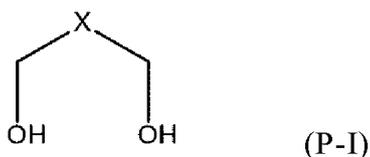
соседние гидроксильные группы, являются предпочтительными. Полиолы, имеющие по меньшей мере три гидроксильные группы, связанные последовательно с тремя атомами углерода, являются наиболее предпочтительными.

5 Способность полиола хелатировать ионы кальция и, таким образом, стабилизировать кальций в растворе, можно оценивать посредством испытания на осаждение алюмината кальция. В одном варианте осуществления, полиол, в испытании на осаждение алюмината кальция, в котором испытуемый раствор, полученный посредством того, что к 400 мл водного раствора полиола с
10 концентрацией 1 мас. % добавляют 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного раствора NaAlO₂ с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л при температуре 20 °С, ингибирует осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

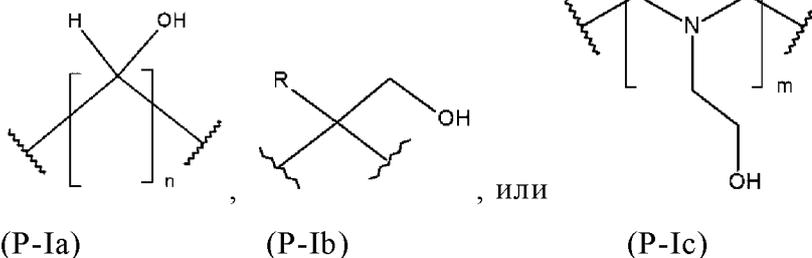
15 Испытание выявляет осаждение алюмината кальция по помутнению. Изначально, испытуемый раствор является прозрачным раствором. Прозрачный испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl₂ с постоянной скоростью дозирования, например, составляющей 2 мл/мин, как описано выше. При непрерывном добавлении CaCl₂, осаждение алюмината кальция приводит к
20 изменению оптических свойства испытуемого раствора в результате помутнения. Конечная точка титрования, выраженная как максимальная концентрация кальция (в виде Ca²⁺), до начала помутнения может рассчитываться по времени, прошедшему до точки начала.

В предпочтительном варианте осуществления, полиол д) выбирают из
25 соединений, состоящих только из углерода, водорода, и кислорода, и которые не содержат карбонильной группы (C=O) в своей молекуле. Понятно, что термин “карбонильная группа” охватывает таутомерную форму группы C=O, т.е. пару атомов углерода с двойной связью по соседству с гидроксильной группой (–C=C(OH)–).

30 В одном варианте осуществления, полиол выбирают из моносахаридов, олигосахаридов, растворимых в воде полисахаридов, соединений общей формулы (P-I) или димеров или тримеров соединений общей формулы (P-I):



в которой X представляет собой



5

где

R представляет собой $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

n представляет собой целое число от 1 до 4,

m представляет собой целое число от 1 до 8.

10 В одном варианте осуществления, полиол выбирают из сахаридов.

Полезные сахарады включают моносахариды, такие как глюкоза и фруктоза; дисахариды, такие как лактоза и сахароза; трисахариды, такие как рафиноза; и растворимые в воде полисахариды, такие как амилоза и мальтодекстрины.

Моносахариды и дисахариды, в частности, сахароза, являются особенно предпочтительными.

15

Соединения формулы (P-I), где X представляет собой (P-Ia), как правило, называют сахарными спиртами. Сахарные спирты являются органическими соединениями, обычно получаемыми из сахаров, содержащих одну гидроксильную группу ($-\text{OH}$), присоединенную к каждому атому углерода.

20 Полезные сахарные спирты представляют собой маннитол, сорбитол, ксилитол, арабитол, эритритол и глицерин. Среди указанного, глицерин является особенно предпочтительным. Предусматривается, что карбонаты многоатомных спиртов, такие как глицеринкарбонат, могут действовать в качестве источника полиола.

Соединения формулы (P-I), где X представляет собой (P-Ib), включают пентаэритритол, и трис(гидроксиметил)аминометан.

25

Соединения формулы (P-I), где X представляет собой (P-Ic), включают триэтанолламин.

Димеры или тримеры обозначают соединения, в которых две или три молекулы общей формулы (P-I) связаны посредством мостика простого эфира, и которые формально получают в результате реакции конденсации с удалением одной или двух молекул воды. Примеры димеров и тримеров соединений формулы (P-I) включают дипентаэритритол и трипентаэритритол.

В одном варианте осуществления, строительный состав дополнительно содержит

е) по меньшей мере одно из такого как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал наполнителя.

Для целей настоящего изобретения, "скрытое гидравлическое вяжущее вещество" предпочтительно представляет собой вяжущее вещество, в котором молярное соотношение $(CaO + MgO):SiO_2$ составляет от 0,8 до 2,5 и, в частности, от 1,0 до 2,0. В общем, упомянутые выше скрытые гидравлические вяжущие вещества могут быть выбраны из промышленного и/или синтетического шлака, в частности, из доменного шлака, электротермического фосфористого шлака, шлака от производства стали и их смесей. "Пуццолановые вяжущие вещества", как правило, могут быть выбраны из аморфного кремнезема, предпочтительно осажденного кремнезема, пирогенного кремнезема и микрокремнезема, молотого стекла, метакаолина, алюмосиликатов, летучей золы, предпочтительно летучей золы бурого угля и летучей золы каменного угля, природных пуццоланов, таких как туф, трасс и вулканический пепел, кальцинированных глин, обожженного сланца, золы рисовых отходов, природных и синтетических цеолитов и их смесей.

Шлак может быть либо промышленным шлаком, т.е. отходами из промышленных производств, либо синтетическим шлаком. Последний может быть преимущественным, поскольку промышленный шлак не всегда доступен в необходимом количестве и качестве.

Доменный шлак (BFS) является отходом стекловаренного производства. Другими материалами являются гранулированный доменный шлак (GBFS) и молотый гранулированный доменный шлак (GGBFS), который представляет собой гранулированный доменный шлак, который был тонко измельчен. Молотый гранулированный доменный шлак различается по тонкости помола и распределения гранулометрического состава по крупности зерен, которое

зависти от происхождения и способа обработки, и в данном случае тонкость помола влияет на реакционную способность. Значение удельной площади поверхности по Блейну применяют в качестве параметра для тонкости помола, и она обычно имеет порядок значений, составляющий от 200 до 1000 м² кг⁻¹,
5 предпочтительно от 300 до 500 м² кг⁻¹. Более тонкий помол приводит к получению более высокой реакционной способности.

Однако, для целей настоящего изобретения, выражение "доменный шлак" охватывает материалы, полученные в результате всех упомянутых уровней обработки, помола, и качества (т.е. BFS, GBFS и GGBFS). Доменный шлак, как
10 правило, содержит от 30 до 45 % по массе CaO, примерно 4 - 17 % по массе MgO, примерно 30 - 45 % по массе SiO₂ и примерно 5 - 15 % по массе Al₂O₃, обычно примерно 40 % по массе CaO, примерно 10 % по массе MgO, примерно 35 % по массе SiO₂ и примерно 12 % по массе Al₂O₃.

Электротермический фосфористый шлак является отходом
15 электротермического производства фосфора. Он является менее реакционно способным, чем доменный шлак, и содержит примерно 45 - 50 % по массе CaO, примерно 0,5 - 3 % по массе MgO, примерно 38 - 43 % по массе SiO₂, примерно 2 - 5 % по массе Al₂O₃ и примерно 0,2 - 3 % по массе Fe₂O₃, а также фторид и фосфат. Шлак от производства стали является отходом различных процессов
20 производства стали с сильно различающимся составом.

Аморфный кремнезем предпочтительно представляет собой рентгеноаморфный кремнезем, т.е. кремнезем, в отношении которого метод порошковой дифракции не обнаруживает кристалличности. Содержание SiO₂ в аморфном кремнеземе в соответствии с изобретением преимущественно
25 составляет по меньшей мере 80 % по массе, предпочтительно по меньшей мере 90 % по массе. Осажденный кремнезем получают в промышленном масштабе в результате процессов осаждения из жидкого стекла. Осажденный кремнезем в результате некоторых процессов производства также называют силикагелем.

Пирогенный кремнезем получают в результате реакции хлорсиланов,
30 например, тетрахлорида кремния, в водородном/кислородном пламени. Пирогенный кремнезем представляет собой порошок аморфного SiO₂ с диаметром частиц от 5 до 50 нм с удельной площадью поверхности, составляющей от 50 до 600 м² г⁻¹.

Микрокремнезем является побочным продуктом производства кремния или производства ферросилиция, и также состоит в основном из порошка аморфного SiO_2 . Частицы имеют диаметры порядка значений, составляющих 0,1 мкм.

Удельная площадь поверхности имеет порядок значений, составляющих от 15 до
5 $30 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Метакаолин получают при дегидратации каолина. Если при температуре от 100 до 200 °С каолин выделяет физически связанную воду, то при температуре от 500 до 800 °С происходит дегидроксилирование, с разрушением структуры решетки и образованием метакаолина ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Соответственно, чистый
10 метакаолин содержит примерно 54 % по массе SiO_2 и примерно 46 % по массе Al_2O_3 .

Летучую золу получают, среди прочего, во время сжигания угля на электростанциях. Летучая зола класса С (летучая зола бурого угля) содержит в соответствии с WO 08/012438 примерно 10 % по массе CaO , в то время как
15 летучая зола класса F (летучая зола каменного угля) содержит менее 8 % по массе, предпочтительно менее 4 % по массе, и обычно примерно 2 % по массе CaO .

В случае, когда строительный состав содержит низкое количество гидравлического вяжущего вещества (например $\leq 10 \%$), то для того, чтобы
20 способствовать развитию прочности, может дополнительно добавляться щелочной активатор. Щелочные активаторы предпочтительно применяют в системе вяжущих веществ, такие щелочные активаторы, например, представляют собой водные растворы фторидов щелочных металлов, гидроксидов щелочных металлов, алюминатов щелочных металлов или
25 силикатов щелочных металлов, такие как растворимое жидкое стекло, и их смесей.

Для целей настоящего изобретения, "материал наполнителя" может, например, представлять собой кремнезем, кварц, песок, мраморную крошку, стеклянные шарики, гранит, базальт, известняк, песчаник, кальцит, мрамор,
30 серпентин, травертин, доломит, полевой шпат, гнейс, аллювиальные пески, любой другой прочный наполнитель, и их смеси. При этом наполнители, в частности, не функционируют в качестве вяжущего вещества.

В одном варианте осуществления, регулятор образования этtringита дополнительно содержит (III) поликарбоновую кислоту или ее соль, чье миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0 - 17,0 мэкв/г, более предпочтительно 5,0 - 17,0 мэкв/г, наиболее предпочтительно 5,0 - 14,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме. Термин поликарбоновая кислота, как его используют в этой заявке, обозначает соединение или полимер, имеющий две или несколько карбоксильных групп на молекулу.

10 В частности, поликарбоновую кислоту выбирают из фосфоалкилкарбоновых кислот, аминокарбоновых кислот, и полимерных карбоновых кислот.

Подходящие поликарбоновые кислоты представляют собой низкомолекулярные поликарбоновые кислоты (имеющие молекулярную массу, составляющую например, 500 или менее), в частности, алифатические поликарбоновые кислоты, такие как щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, итаконовая кислота, цитраконовая кислота, мезаконовая кислота, яблочная кислота, винная кислота, и лимонная кислота.

Подходящие фосфоалкилкарбоновые кислоты включают 1-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, 3-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, 4-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, 2,4-дифосфобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, 2-фосфобутан-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту, 1-метил-2-фосфопентан-1,2,4-трикарбоновую кислоту, или 1,2-фосфоэтан-2-дикарбоновую кислоту.

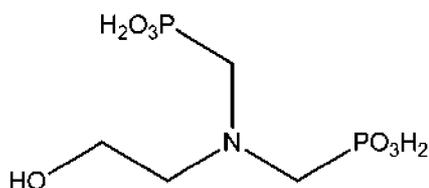
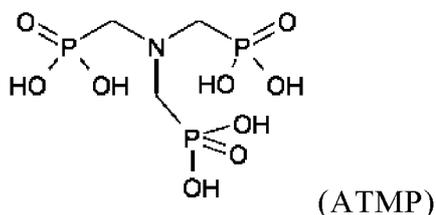
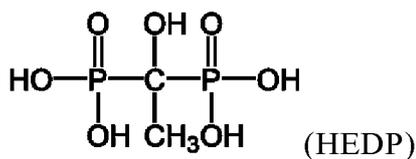
Подходящие аминокарбоновые кислоты включают этилендиамин тетрауксусную кислоту, или нитрилотриуксусную кислоту.

30 Подходящие полимерные карбоновые кислоты включают гомополимеры акриловой кислоты, гомополимеры метакриловой кислоты, полималеиновую кислоту, сополимеры, такие как сополимер этилена/акриловой кислоты и сополимер этилена/метакриловой кислоты; сополимеры акриловой кислоты

и/или метакриловой кислоты с мономерами, содержащими сульфо- или сульфонатные группы. В одном варианте осуществления, мономеры, содержащие сульфо- или сульфонатные группы, выбирают из группы винилсульфоновой кислоты, (мет)аллилсульфоновой кислоты, 4-винилфенилсульфоновой кислоты или 2-акриламидо-2-метилпропилсульфоновой кислоты (АТBS), при этом АТBS является особенно предпочтительным. Является возможным, если в сополимерах содержится еще один из упомянутых выше мономеров, содержащих сульфо- или сульфонатные группы.

Как правило, молекулярная масса полимерных карбоновых кислот находится в диапазоне от 1000 до 30 000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 10 000 г/моль. Молекулярную массу устанавливают с помощью метода гелепроникающей хроматографии (ГПХ), как указано подробно в экспериментальной части.

Фосфонаты, которые содержат две или три фосфонатные группы и не содержат карбоксильных групп, предпочтительно представляют собой 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновую кислоту (HEDP), аминоктрис(метиленфосфоновую кислоту) (АТМР) или [[(2-гидроксиэтил)имино]бис(метилен)]бисфосфоновую кислоту и их смеси. Соответствующие химические формулы предпочтительных ди- или трифосфонатов приведены далее:



[[[(2-гидроксиэтил)имино]бис(метилен)]бисфосфоновая кислота

Фосфонаты представляют собой замедители для вяжущих систем и имеют то преимущество, что они продлевают время открытой выдержки.

Предпочтительно, регулятор образования этtringита дополнительно
5 содержит (IV) α -гидроксимonoкарбoную кислоту или ее соль.

Предпочтительно, α -гидроксимonoкарбoная кислота или ее соль (IV) присутствует в общем количестве, составляющем 0,05 - 1 мас. %, предпочтительно 0,05 - 0,2 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

10 Подходящие α -гидроксимonoкарбoновые кислоты или их соли включают гликолевую кислоту, глюконовую кислоту, и их соли и их смеси. Глюконат натрия является особенно предпочтительным.

Хотя это и не является предпочтительным, строительный состав может содержать ускорители схватывания, которые традиционно применяют,
15 например, в строительных растворах для ремонтных работ и в самовыравнивающихся стяжках, такие как соли лития, в частности, карбонат лития или сульфат лития. При этом преимущественным признаком изобретения является то, что развитие ранней прочности строительного состава является таковым, что можно обойтись без ускорителей схватывания на основе лития.
20 Следовательно, в предпочтительных вариантах осуществления, строительный состав не содержит ускорителя схватывания на основе лития. Это также способствует уменьшению стоимости строительного состава, так как ускорители схватывания на основе лития являются достаточно дорогостоящими ингредиентами.

25 Предпочтительно, строительный состав в соответствии с изобретением дополнительно содержит по меньшей мере одно диспергирующее вещество для неорганических вяжущих веществ, в частности, диспергирующее вещество для цементных смесей, таких как бетон или строительный раствор.

Примеры полезных диспергирующих веществ включают
30 - гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров,

- неионные гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые гидролизуемые группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы,

5 - коллоидно-дисперсные препараты катионов поливалентных металлов, такие как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров, и при этом катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катиона, из
10 расчета суммы анионных и анионогенных групп полимерного диспергирующего вещества,

- сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты,

- лигносульфонаты,

- сульфонированные кетано-формальдегидные конденсаты,

15 - сульфонированные нафталино-формальдегидные конденсаты,

- фосфонатсодержащие диспергирующие вещества,

- фосфатсодержащие диспергирующие вещества, и

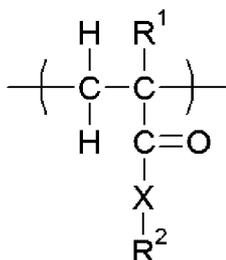
- их смеси.

Предпочтительно, диспергирующее вещество присутствует в общем
20 количестве, составляющем 0,08 - 0,4 мас. %, предпочтительно 0,15 - 0,3 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров, являются особенно предпочтительными.

25 Сцепляющиеся с цементом группы представляют собой анионные и/или анионогенные группы, такие как карбоксильные группы, группы фосфоновой или фосфорной кислоты или их анионы. Анионогенные группы представляют собой группы кислот, которые присутствуют в полимерном диспергирующем веществе, которые могут быть преобразованы в соответствующую анионную
30 группу в щелочных условиях.

Предпочтительно, структурное звено, содержащее анионные и/или анионогенные группы, представляет собой одну из общих формул (Ia), (Ib), (Ic) и/или (Id):



5 Ia,

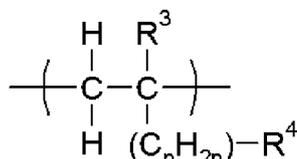
в которой

R^1 представляет собой H, C_1 - C_4 алкил, CH_2COOH или $\text{CH}_2\text{CO-X-R}^{3A}$, предпочтительно H или метил;

X представляет собой $\text{NH-(C}_{n1}\text{H}_{2n1})$ или $\text{O-(C}_{n1}\text{H}_{2n1})$, где $n1 = 1, 2, 3$ или 4, или химическую связь, при этом атом азота или атом кислорода связаны с группой CO;

R^2 представляет собой OM, PO_3M_2 , или $\text{O-PO}_3\text{M}_2$; при условии, что X представляет собой химическую связь, если R^2 представляет собой OM;

R^{3A} представляет собой PO_3M_2 , или $\text{O-PO}_3\text{M}_2$;



15

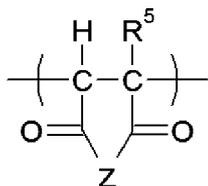
Ib,

в которой

R^3 представляет собой H или C_1 - C_4 алкил, предпочтительно H или метил;

20 n представляет собой 0, 1, 2, 3 или 4;

R^4 представляет собой PO_3M_2 , или $\text{O-PO}_3\text{M}_2$;



Ic,

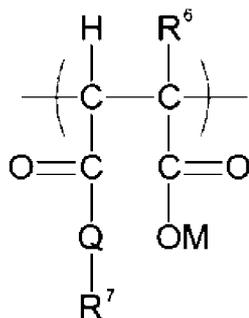
в которой

R^5 представляет собой H или C_1 - C_4 алкил, предпочтительно H;

Z представляет собой O или NR^7 ;

5 R^7 представляет собой H, $(C_{n1}H_{2n1})-OH$, $(C_{n1}H_{2n1})-PO_3M_2$, $(C_{n1}H_{2n1})-OPO_3M_2$, $(C_6H_4)-PO_3M_2$, или $(C_6H_4)-OPO_3M_2$, и

$n1$ представляет собой 1, 2, 3 или 4;



Id,

10 в которой

R^6 представляет собой H или C_1 - C_4 алкил, предпочтительно H;

Q представляет собой NR^7 или O;

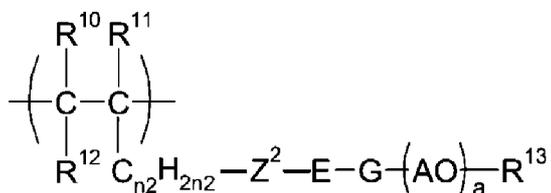
R^7 представляет собой H, $(C_{n1}H_{2n1})-OH$, $(C_{n1}H_{2n1})-PO_3M_2$, $(C_{n1}H_{2n1})-OPO_3M_2$, $(C_6H_4)-PO_3M_2$, или $(C_6H_4)-OPO_3M_2$,

15 $n1$ представляет собой 1, 2, 3 или 4; и

причем каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

Предпочтительно, структурное звено, содержащее боковую цепь простого полиэфира, представляет собой одну из общих формул (IIa), (IIb), (IIc) и/или

20 (IId):



IIa,

в которой

R^{10} , R^{11} и R^{12} независимо друг от друга представляют собой H или C_1 - C_4

25 алкил, предпочтительно H или метил;

Z^2 представляет собой O или S;

E представляет собой C_2-C_6 алкилен, циклогексилен, $CH_2-C_6H_{10}$, 1,2-фенилен, 1,3-фенилен или 1,4-фенилен;

G представляет собой O, NH или CO-NH; или

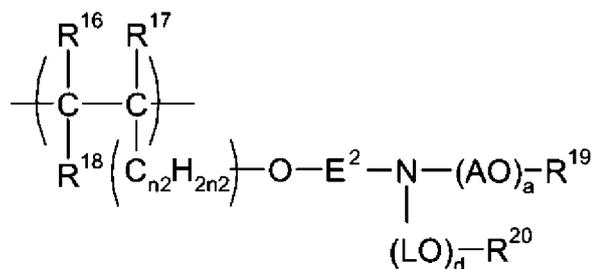
5 E и G вместе представляют собой химическую связь;

A представляет собой C_2-C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2-C_3 алкилен;

n_2 представляет собой 0, 1, 2, 3, 4 или 5;

10 a представляет собой целое число от 2 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

R^{13} представляет собой H, неразветвленную или разветвленную C_1-C_4 алкильную группу, CO-NH₂ или COCH₃;



IIb,

15 в которой

R^{16} , R^{17} и R^{18} независимо друг от друга представляют собой H или C_1-C_4 алкил, предпочтительно H;

20 E^2 представляет собой C_2-C_6 алкилен, циклогексилен, $CH_2-C_6H_{10}$, 1,2-фенилен, 1,3-фенилен, или 1,4-фенилен, или представляет собой химическую связь;

A представляет собой C_2-C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2-C_3 алкилен;

n_2 представляет собой 0, 1, 2, 3, 4 или 5;

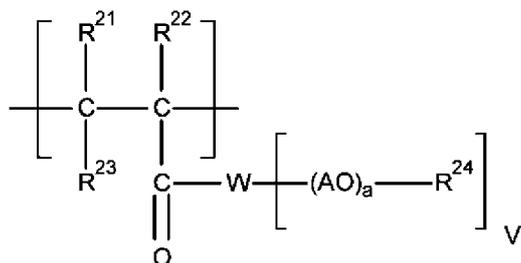
25 L представляет собой C_2-C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2-C_3 алкилен;

a представляет собой целое число от 2 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

d представляет собой целое число от 1 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

R^{19} представляет собой H или C_1 - C_4 алкил; и

R^{20} представляет собой H или C_1 - C_4 алкил;



IIc,

5

в которой

R^{21} , R^{22} и R^{23} независимо представляют собой H или C_1 - C_4 алкил, предпочтительно H;

W представляет собой O, NR^{25} , или представляет собой N;

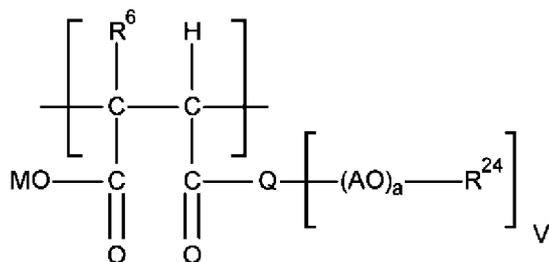
10 V представляет собой 1, если $W = O$ или NR^{25} , и представляет собой 2 если $W = N$;

A представляет собой C_2 - C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2 - C_3 алкилен;

15 а представляет собой целое число от 2 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

R^{24} представляет собой H или C_1 - C_4 алкил;

R^{25} представляет собой H или C_1 - C_4 алкил;



IIId,

20 в которой

R^6 представляет собой H или C_1 - C_4 алкил, предпочтительно H;

Q представляет собой NR^{10} , N или O;

V представляет собой 1, если $Q = O$ или NR^{10} , и представляет собой 2, если $Q = N$;

25 R^{10} представляет собой H или C_1 - C_4 алкил;

А представляет собой C_2-C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2-C_3 алкилен; и

а представляет собой целое число от 2 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

5 причем каждая М независимо представляет собой Н или эквивалент катиона.

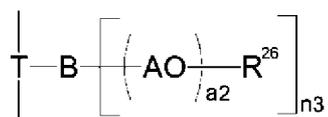
Молярное соотношение структурных звеньев (I) к структурным звеньям (II) варьируется от 1:3 до примерно 10:1, предпочтительно составляет 1:1 - 10:1, более предпочтительно 3:1 - 6:1. Полимерные диспергирующие вещества, 10 содержащие структурные звенья (I) и (II), могут быть получены посредством традиционных методов, например, посредством свободнорадикальной полимеризации или контролируемой радикальной полимеризации. Изготовление диспергирующих веществ, например, описано в EP 0 894 811, EP 1 851 256, EP 2 463 314, и EP 0 753 488.

15 Ряд полезных диспергирующих веществ содержат карбоксильные группы, их соли или гидролизуемые группы, высвобождающие карбоксильные группы при гидролизе. Предпочтительно, миллиэквивалентное число карбоксильных групп, которые содержатся в указанных диспергирующих веществах (или карбоксильных групп, высвобождаемых при гидролизе гидролизуемых групп, 20 которые содержатся в диспергирующем веществе), составляет меньше 3,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме.

Более предпочтительно, диспергирующее вещество выбирают из группы поликарбоксилатных простых эфиров (PCE). В PCE, анионные группы 25 представляют собой карбоксильные группы и/или карбоксилатные группы. При этом PCE предпочтительно можно получить посредством радикальной сополимеризации макромономера простого полиэфира и мономера, содержащего анионные и/или анионогенные группы. Предпочтительно, по меньшей мере 45 мол. %, предпочтительно по меньшей мере 80 мол. % всех структурных 30 звеньев, которые составляют сополимер, представляют собой структурные звенья макромономера простого полиэфира или мономера, содержащего анионные и/или анионогенные группы.

Дополнительные подходящие гребенчатые полимеры, имеющие

углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров, содержат структурные звенья (III) и (IV):



5 III,
где

T представляет собой фенил, нафтил или гетероарил, имеющий 5 - 10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

10 n3 представляет собой 1 или 2;

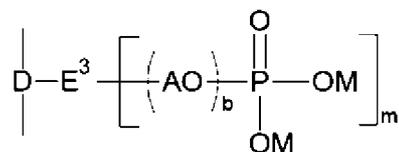
B представляет собой N, NH или O, при условии, что n3 представляет собой 2, если B представляет собой N, и n3 представляет собой 1, если B представляет собой NH или O;

15 A представляет собой C₂-C₅ алкилен или CH₂CH(C₆H₅),
предпочтительно C₂-C₃ алкилен;

a2 представляет собой целое число от 1 до 300;

R²⁶ представляет собой H, C₁-C₁₀ алкил, C₅-C₈ циклоалкил, арил, или гетероарил, имеющий 5 - 10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

20 при этом структурное звено (IV) выбирают из структурных звеньев (IVa) и (IVb):



IVa,
где

25 D представляет собой фенил, нафтил или гетероарил, имеющий 5 - 10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

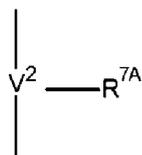
E^3 представляет собой N, NH или O, при условии, что m представляет собой 2, если E^3 представляет собой N, и m представляет собой 1, если E^3 представляет собой NH или O;

A представляет собой C_2 - C_5 алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$,

5 предпочтительно C_2 - C_3 алкилен;

b представляет собой целое число от 0 до 300;

M независимо представляет собой H или эквивалент катиона;



IVb,

10 где

V^2 представляет собой фенил или нафтил, и необязательно замещен 1 или двумя радикалами, выбранными из R^8 , OH, OR^8 , $(CO)R^8$, COOM, $COOR^8$, SO_3R^8 и NO_2 ;

R^{7A} представляет собой COOM, OCH_2COOM , SO_3M или OPO_3M_2 ;

15 M представляет собой H или эквивалент катиона; и

R^8 представляет собой C_1 - C_4 алкил, фенил, нафтил, фенил- C_1 - C_4 алкил или C_1 - C_4 алкилфенил.

20 Полимеры, содержащие структурные звенья (III) и (IV), можно получить посредством поликонденсации ароматического или гетероароматического соединения, имеющего полиоксиалкиленовую группу, присоединенную к ароматическому или гетероароматическому ядру, ароматического соединения, имеющего карбоксильный, сульфоновый или фосфатный фрагмент, и соединения альдегида, такого как формальдегид.

25 В одном варианте осуществления, диспергирующее вещество представляет собой неионный гребенчатый полимер, имеющий углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые гидролизуемые группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы. Для удобства, структурное звено, содержащее боковую цепь простого полиэфира, представляет собой одну

30 из общих формул (IIa), (IIb), (IIc) и/или (IId), которые обсуждались выше.

Структурное звено, имеющее боковые гидролизуемые группы, предпочтительно

получают из мономеров сложных эфиров акриловой кислоты, более предпочтительно из сложных гидроксиалкиловых моноэфиров акриловой кислоты и/или сложных гидроксиалкиловых диэфиров, наиболее предпочтительно из гидроксипропилакрилата и/или гидроксиэтилакрилата.

- 5 Функциональная группа сложного эфира будет гидролизироваться до (депротонированных) групп кислот при воздействии воды с предпочтительно щелочным рН, что обеспечивается посредством смешивания цементного вяжущего вещества с водой, и при этом полученные в результате функциональные группы кислоты будут затем образовывать комплексы с
- 10 цементным компонентом.

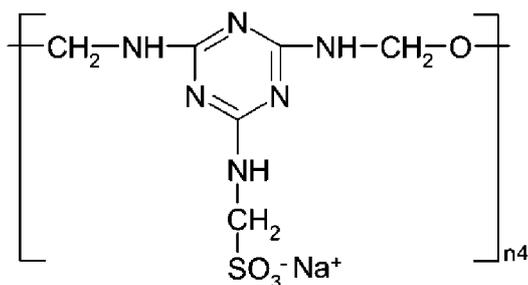
В одном варианте осуществления, диспергирующее вещество выбирают из коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, такие как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых

15 полиэфиров. Катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катиона, из расчета суммы анионных и анионогенных групп полимерного диспергирующего вещества. Такие диспергирующие вещества более подробно описаны в WO 2014/013077 A1, которая включена в эту заявку посредством ссылки.

20 Подходящими сульфонированные меламино-формальдегидными конденсатами являются те, которые часто применяют в качестве пластифицирующих добавок для гидравлических вяжущих веществ (которые также называют MFS смолами). Сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты и их изготовление, например, описаны в CA 2 172 004 A1,

25 DE 44 1 1 797 A1, US 4 430 469, US 6 555 683 и CN 686 186, а также в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5e изд., т. A2, страница 131, а также в Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2. изд., страницы 411, 412. Предпочтительные сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты охватывают (очень упрощенные и

30 идеализированные) звенья формулы

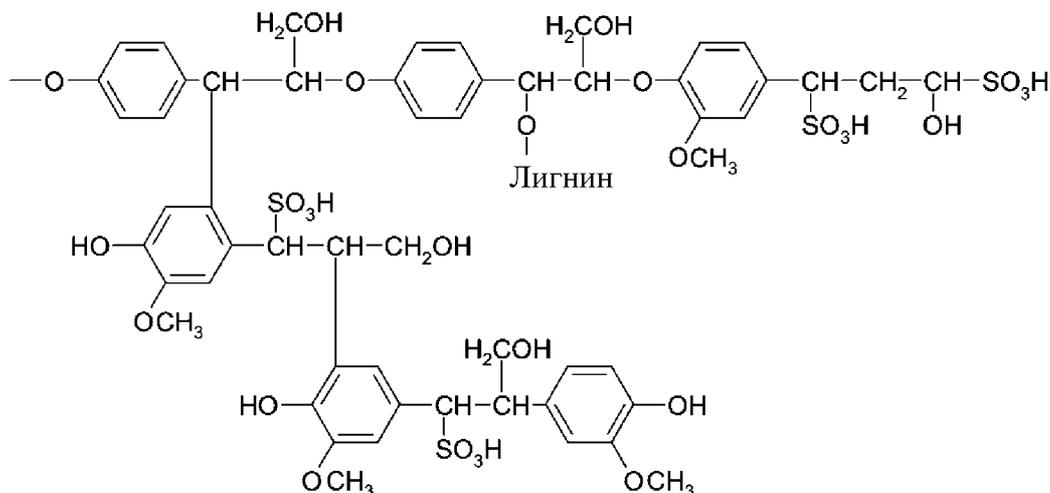


в которой n_4 обычно составляет от 10 до 300. Молярная масса предпочтительно находится в диапазоне от 2500 до 80 000. Кроме того, в сульфонированные меламиновые звенья можно посредством конденсации

5 включать другие мономеры. Особенно подходящей является мочевиная. Кроме того, посредством конденсации могут также включаться дополнительные ароматические звенья, например, такие как галловая кислота, аминбензолсульфоновая кислота, сульфаниловая кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая

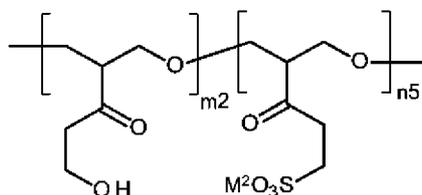
10 кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примером меламинасульфонато-формальдегидных конденсатов являются продукты Melment®, поставляемые компанией Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

15 Подходящие лигносульфонаты являются продуктами, которые получают в виде побочных продуктов в бумажной промышленности. Они описаны в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. А8, страницы 586, 587. Они включают очень упрощенные и идеализированные звенья формулы



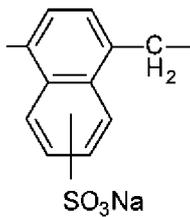
Лигносульфонаты имеют молярные массы, находящиеся в диапазоне от 2000 до 100 000 г/моль. Как правило, они присутствуют в виде их солей натрия, кальций и/или магния. Примерами подходящих лигносульфонатов являются продукты Borgresperse, поставляемые компанией Borregaard LignoTech, Норвегия.

5 Подходящие сульфонируемые кетон-формальдегидные конденсаты представляют собой продукты, включающие монокетон или дикетон в качестве кетонного компонента, предпочтительно ацетон, бутанон, пентанон, гексанон или циклогексанон. Конденсаты этого типа являются известными, и например, описаны в WO 2009/103579. Сульфонируемые ацетон-формальдегидные
10 конденсаты являются предпочтительными. Они как правило, содержат звенья формулы (в соответствии с J. Plank et al., J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018-2024):



где m_2 и n_5 обычно, каждый, составляет от 10 до 250, M^2 представляет собой ион щелочного металла, такой как Na^+ , и соотношение $m_2:n_5$, как правило,
15 находится в диапазоне от примерно 3:1 до примерно 1:3, в частности, составляет примерно 1.2:1 - 1:1.2. Более того, также возможно посредством конденсации включать другие ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминобензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая
20 кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примерами подходящих сульфонируемых ацетон-формальдегидных конденсатов являются продукты Melcret K1L, поставляемые компанией Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

25 Подходящие сульфонируемые нафталино-формальдегидные конденсаты являются продуктами, полученными в результате сульфонирования нафталина и его последующей поликонденсации с формальдегидом. Они описаны в ссылках, включая Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2. изд., страницы 411 -413 и Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд.,
30 т. A8, страницы 587, 588. При этом они содержат звенья формулы



Обычно, получают молярные массы (Mw), находящиеся в диапазоне от 1000 до 50 000 г/моль. Более того, также возможно посредством конденсации включать другие ароматические звенья, такие как галловая кислота,

5 аминобензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примерами подходящих сульфонированных β-
10 нафталино-формальдегидных конденсатов являются продукты Melcret 500 L, поставляемые компанией Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Как правило, фосфонатсодержащие диспергирующие вещества включают фосфонатные группы и боковые группы простых полиэфиров.

Подходящими фосфонатсодержащими диспергирующими веществами
15 являются те, которые имеют следующую формулу



где

R представляет собой H или углеводородный остаток, предпочтительно а C₁-C₁₅ алкильный радикал,

20 A² независимо представляет собой C₂-C₁₈ алкилен, предпочтительно этилен и/или пропилен, наиболее предпочтительно этилен,

n6 представляет собой целое число от 5 до 500, предпочтительно 10 - 200, наиболее предпочтительно 10 - 100, и

25 M³ представляет собой H, щелочной металл, 1/2 щелочноземельный металл и/или амин.

Предпочтительно, строительный состав содержит менее 5 мас. %, более предпочтительно менее 3,5 мас. %, наиболее предпочтительно менее 2 мас. % цементирующих продуктов гидратации, из расчета общей массы строительного состава. Как правило, при этом достаточно оценить следующие цементирующие
30 продукты гидратации: этtringит, портландит, сингенит. Присутствие и

концентрации указанных цементирующих продуктов гидратации можно определить посредством уточнения Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). Это означает, что строительный состав обычно не хранится в условиях высокой влажности. Мы полагаем, что в противном случае, этtringит в числе
5 других цементирующих продуктов гидратации образуется уже в порошкообразном составе. Хотя указанные кристаллы этtringита разрушаются во время смешивания строительного состава с водой во время применения, эффект регулирования образования этtringита, который обеспечивается изобретением, менее заметен. Таким образом, следует избегать хранения
10 строительного состава в условиях высокой влажности.

Изобретение также относится к строительному составу в соответствии с изобретением в свежесмешанном виде, т.е., содержащем воду. Предпочтительно, соотношение воды к цементному вяжущему веществу а) находится в диапазоне от 0,2 до 0,7, предпочтительно в диапазоне от 0,25 до 0,5.

15 Свежесмешанный строительный состав может, например, представлять собой бетон, строительный раствор или цементный раствор. Термин "строительный раствор" или "цементный раствор" обозначает цементную пасту, к которой добавлены мелкодисперсные заполнители, т.е. заполнители, чей диаметр находится в диапазоне от 150 мкм до 5 мм (например, песок), и
20 необязательно очень мелкодисперсные заполнители. Цементный раствор представляет собой смесь достаточно низкой вязкости для заполнения пустот или зазоров. При этом вязкость строительного раствора является достаточно высокой, чтобы выдерживать не только собственный вес строительного раствора, но также вес кладки, расположенной над ним. Термин "бетон"
25 обозначает строительный раствор, к которому добавлены крупнозернистые заполнители, т.е. заполнители с диаметром, составляющим более 5 мм.

Строительный состав может быть обеспечен в виде сухой смеси, к которой на месте выполнения работ добавляют воду для получения свежесмешанного строительного состава. В качестве альтернативы, строительный состав может
30 быть обеспечен в виде готового к применению или свежесмешанного состава.

Водный строительный состав можно получить посредством смешивания порошкообразного компонента С, содержащего цементное вяжущее вещество а) и источник сульфата в), и жидкого водного компонента W, причем регулятор

образования этtringита г) содержится в одном или в обоих компонентах С и W. Полиол д) предпочтительно содержится в компоненте W. Необязательный посторонний источник алюмината б) предпочтительно содержится в компоненте С.

5 Последовательность добавления необязательного ингредиента е), т.е. по меньшей мере одного из такого, как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал наполнителя, зависит в основном от содержания воды в ингредиенте е). В случае, когда ингредиент е) представлен по сути в безводной форме, его удобно включать в компонент С. В противном
10 случае, что чаще, ингредиент е) предварительно смешивают с компонентом W, и компонент С добавляют впоследствии.

Такая схема смешивания предотвращает немедленное образование этtringита, что произошло бы, если бы цементное вяжущее вещество а) подвергали воздействию воды без одновременного присутствия регулятора
15 образования этtringита г).

В применяемом на практике варианте осуществления, регулятор образования этtringита г), полиол д) растворяются в части воды для затворения, и добавляют влажные ингредиенты е), такие как песок. Впоследствии, в смесь добавляют предварительно приготовленную смесь цементного вяжущего
20 вещества а), источника сульфата в), необязательно постороннего источника алюмината б) и необязательно безводные ингредиенты е), такие как известняк. Затем для регулирования консистенции добавляют остальную часть воды.

Предпочтительно, по меньшей мере одно из такого, как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал
25 наполнителя е) присутствует в количестве, составляющем 500 - 1900 кг на м³, предпочтительно 700 - 1700 кг на м³, свежесмешанного строительного состава.

Строительный состав в соответствии с изобретением полезен в таких применениях, как изготовление строительных продуктов, в частности, предназначенных для таких бетонов, как бетон, изготовленный на месте
30 выполнения работ, готовые бетонные изделия, промышленные бетонные изделия (МСП), сборные железобетонные изделия, железобетонные изделия, бетонная плитка для мощения, бетонные кирпичи, монолитный бетон, товарный бетон, торкрет-бетон, набрызг-бетон/строительный раствор, системы для

восстановления бетона, 3D-печатный бетон/строительный раствор, промышленное цементное напольное покрытие, однокомпонентные и двухкомпонентные заполняющие суспензии, суспензии для улучшения грунта или горных пород и кондиционирования почвы, стяжки для пола, заполняющие и самовыравнивающиеся составы, такие как заполнители швов или самовыравнивающиеся стяжки, бетон высоких технологий (НРВ) и бетон ультравысоких технологий (УНРВ), готовые герметичные бетонные плиты, архитектурный бетон, связующие вещества для плитки, первый слой штукатурки, цементные штукатурки, связующие вещества, герметизирующие составы, системы цементного покрытия и покраски, в частности, для туннелей, канализационных стоков, стяжки для пола, строительные растворы, такие как сухие строительные растворы, устойчивые к образованию потеков, текучие или самовыравнивающиеся строительные растворы, строительные растворы и бетон для дренажных систем, или строительные растворы для ремонтных работ, цементные растворы, такие как цементные растворы для швов, цементные растворы, не дающие усадки, цементные растворы для плитки, нагнетаемые цементные растворы, цементные растворы для ветряных электростанций (цементные растворы для ветряных турбин), цементные растворы для крепления, текучие или самовыравнивающиеся цементные растворы, ETICS (композитные системы наружной теплоизоляции), цементные растворы EIFS (системы отделки внешней изоляции), набухающие взрывчатые вещества, гидроизоляционные мембраны или цементирующие пены.

Примеры

Изобретение дополнительно проиллюстрировано прилагаемыми графическими материалами и приведенными ниже примерами.

Фиг. 1 показывает график сигнала фототока в мВ в зависимости от времени дозирования CaCl_2 в испытании на осаждение алюмината кальция в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Методы

Метод испытаний – время открытой выдержки

Время открытой выдержки определяли с помощью иглы Вика в соответствии с DIN EN 480.

5 Испытание на осаждение алюмината кальция

Для испытания на осаждение алюмината кальция, применяли модуль автоматического титрования (Titrand 905, доступный от компании Metrohm), оснащенный высокоэффективным pH-электродом (iUnitrode с температурным датчиком Pt1000, доступный от компании Metrohm) и фотодатчиком (Spectrosense 610 нм, доступный от компании Metrohm). Сначала, раствор из 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас. %, подлежащего исследованию, и 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л уравнивали на протяжении 2 мин в условиях перемешивания в модуле автоматического титрования. Затем, к нему добавляли 50 мл водного раствора NaAlO₂ с концентрацией 25 ммоль/л, с последующим уравниванием на протяжении следующих 2 мин, получая при этом по сути прозрачным испытуемый раствор. На следующей стадии, испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л, который дозируют с постоянной скоростью, составляющей 2 мл/мин. В течение всего эксперимента, температуру поддерживают постоянной на уровне 20 °С. Время, прошедшее до перегиба помутнения, регистрируют. С этой целью, сигнал фототока в мВ наносят на график в зависимости от времени дозирования водного раствора CaCl₂. На графике, точку начала определяют как пересечение касательной базовой линии с касательной к кривой после перегиба кривой.

25 Изобретение проиллюстрировано посредством следующих далее примеров. Все мас. % понимают как % b_{woc} (*по массе сухого цемента*), т.е., из расчета массы цементного вяжущего вещества а). Изготавливали разные смеси строительных растворов, доводили до одинаковой осадки конуса, и устанавливали их развитие ранней прочности. Их основной состав компонентов приведен далее, к которому добавляли дополнительные ингредиенты, как 30 описано подробно ниже.

Материал	Количество [кг/м ³]
Цементное вяжущее вещество	542
Порошок известняка	68
Ангидрит (САВ 30)	54
Вода	209
Кварцевый песок (0,1-0,3 мм)	155
Кварцевый песок (0,3-1 мм)	118
Природный песок (0-4 мм)	977
Щебень (2-5 мм)	279

Во всех примерах 1 - 39, замедлитель 7 в соответствии с WO 2019/077050 применяли в качестве поликонденсата глиоксиловой кислоты и мочевины (GA UC).

- 5 В примерах 40 - 45, применяли аддукт бисульфита глиоксиловой кислоты (GA BA), получение которого описано в WO 2017/212045, добавка 1.

Процедура смешивания

- Щебень сушили в сушильном шкафу при температуре 70 °C на протяжении 50 ч. Песок сушили в сушильном шкафу при температуре 140 °C на протяжении 68 ч. После этого, щебень и песок хранили при температуре 20 °C на протяжении по меньшей мере 2 д при 65 % относительной влажности.
- 10 Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины, глюконат натрия, NaHCO₃ и суперпластификатор на основе поликарбоксилата (Master Suna SBS 8000, доступный от компании Master Builders Solutions Deutschland GmbH) добавляли к общему количеству воды для затворения, для получения жидкого водного компонента. Впоследствии, щебень, песок, цементное вяжущее вещество, ангидрит (САВ 30, доступный от компании Lanxess) и известняк добавляли в смеситель Хобарта объемом 5 л. К нему добавляли жидкий водный компонент, и смесь перемешивали на протяжении 2 мин на уровне 1 (107 об/мин), и на
- 15
- 20 протяжении дополнительных 2 мин на уровне 2 (198 об/мин), для получения водного строительного состава.

Метод испытаний – осадка мини-конуса

- Применяемый метод аналогичен методу DIN EN 12350-2, с той модификацией, что мини-конус для испытания на осадку (высота: 15 см, ширина основания: 10 см, ширина верха: 5 см) применяли вместо традиционного конуса
- 25

Абрамса. Мини-конус для испытания на осадку наполняли 2 л водного строительного состава. Конус заполняли полностью сразу же после смешивания. После этого, конус помещали на плоскую поверхности, и поднимали, и измеряли осадку конуса смеси строительного раствора. Осадку конуса всех смесей доводили до 11 см, регулируя дозировку суперпластификатора с тем, чтобы обеспечить возможность сравнения. Дозировка суперпластификатора находилась в диапазоне от 0,11 до 0,22 мас. % (дозировка в пересчете на активное вещество).

Метод испытаний – развитие ранней прочности

Каждую из доведенных до нужного состояния смесей строительных растворов наполняли в стальные призмы для строительного раствора (16/4/4 см), и через 3 ч при температуре 20 °С и относительной влажности, составляющей 65 %, получали отвержденную призму из строительного раствора. Отвержденную призму из строительного раствора извлекали из формы, и измеряли прочность на сжатие в соответствии с DIN EN 196-1.

Сравнительный пример: Свойства полиолов, препятствующие осаждению алюмината кальция

Разные полиолы оценивали на предмет их свойств осаждения в испытании на осаждение алюмината кальция. Результаты показаны в Таблице, которая приведена далее. Для контроля, применяли 400 мл бидистиллированной воды вместо 400 мл водного раствора полиола концентрацией 1 мас. %. Конечную точку титрования, выраженную как максимальная концентрация кальция (в виде Ca^{2+}) до начала помутнения, вычисляют по времени, прошедшему до точки начала. Фиг. 1 показывает график сигнала фототока в мВ в зависимости от времени дозирования CaCl_2 . Кривая а) Фигуры 1 показывает результаты при отсутствии полиола (“контроль”). Кривая б) Фигуры 1 показывает результаты при добавлении 1 % триэтаноламина. Для кривой б), показаны первая касательная 1, которую называют “касательной базовой линией”, и вторая касательная 2. На основании касательной базовой линии 1 и второй касательной 2, точку начала в s можно определить как пересечение касательной базовой линии 1 со второй касательной 2.

Полиол	контроль (без полиола)	этиленгликоль	глицерин	триэтанол- амин	эритрит
Точка начала [с]	42	42	64	500	686
Конечная точка Са [частей на миллион]	59	59	93	682	924

Изготовление и оценка строительных составов

Примеры 1 - 15 (Таблица 1) иллюстрируют влияние всего доступного алюмината, т.е. доступного алюмината из цементного вяжущего вещества и из
5 необязательно присутствующего постороннего источника алюмината, а также влияние глицерина на развитие ранней прочности. Для примеров 1 - 15, применяют следующие характеристики:

- соотношение воды к цементному вяжущему веществу = 0,37

- NaHCO_3 = 0,37 мас. %

10 - глюконат натрия = 0,077 мас. %

- поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины = 0,4 мас. % (в пересчете на активное вещество)

- ангидрит = 10 мас. %

15 Количество доступного алюмината в цементном вяжущем веществе определяли посредством уточнения Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). При этом оценивали только минеральные фазы C3A и C4AF.

Таблица 1.

№	цементное вяжущее вещество	общее количество молей $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	соотношение $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ к $(\text{SO}_4)^{2-}$	глицерин [мас. %]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]
1	Colacem Gubbio CEM I 2.5 R	0,076	0,77	0,5	4
2	Colacem Gubbio CEM I 52.5 R	0,076	0,77	1,5	16
3	Couvrot CEM I 52.5 R	0,084	0,84	0,5	5
4	Couvrot CEM I 52.5 R	0,084	0,84	1,0	20

№	цементное вяжущее вещество	общее количество молей $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	соотношение $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ к $(\text{SO}_4)^{2-}$	глицерин [мас. %]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]
5	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	0,87	0,5	10
6 ^[1]	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	0,87	0,5	11
7	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	0,80	0,5	19
8*	Gaurain CEM I 52.5 R	0,064	0,70	0	0
9	Gaurain CEM I 52.5 R	0,064	0,70	0,5	2
10	Gaurain CEM I 52.5 R	0,064	0,70	1,0	5
11	Gaurain CEM I 52.5 R	0,083 ^[2]	0,91	1,0	7
12	Gaurain CEM I 52.5 R	0,102 ^[3]	1,12	1,0	15
13	Gaurain CEM I 52.5 R	0,102 ^[3]	1,12	1,5	21
14	Aalborg White CEM I 52.5 R	0,060 ^[4]	0,62	1,5	5
15*	Aalborg White CEM I 52.5 R	0,022	0,23	1,5	0

* сравнительный пример

[1] Состав примера 6 не содержал глюконата натрия.

[2] = 0,064 моля алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества + 0,019 моля дополнительного алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества из 1,5 мас. % постороннего источника $\text{Al}(\text{OH})_3$

[3] = 0,064 моля алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества + 0,038 моля дополнительного алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества из 3,0 мас. % постороннего источника $\text{Al}(\text{OH})_3$

[4] = 0,022 моля алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества + 0,038 моля дополнительного алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества из 3,0 мас. % постороннего источника $\text{Al}(\text{OH})_3$

Примеры 16 - 26 (Таблица 2) иллюстрируют влияние молярного соотношения всего доступного алюмината к сульфату на развитие ранней прочности. Для примеров 16 - 26, применяют следующие характеристики:

- соотношение воды к цементному вяжущему веществу = 0,37

- $\text{NaHCO}_3 = 0,37$ мас. %

- глюконат натрия = 0,077 мас. %

- поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины = 0,4 мас. % (в

5 пересчете на активное вещество)

- глицерин = 0,5 мас. %

Таблица 2.

№	цементное вяжущее вещество	общее количество молей $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	ангидрит [мас. %]	соотношение $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ к $(\text{SO}_4)^{2-}$	время открытой выдержки [мин]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	прочность на сжатие через 24 ч [МПа]
16	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	5,0	1,11	н.о.	6	н.о.
17	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	10,0	0,76	н.о.	9	н.о.
18	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	12,5	0,66	н.о.	12	н.о.
19	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	15,0	0,58	н.о.	12	н.о.
20	Mergelstetten CEM I 42.5 N	0,088	20,0	0,46	н.о.	10	н.о.
21	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	5,0	1,16	55	12	24
22	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	10,0	0,80	50	19	29
23	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	12,5	0,69	50	20	36
24	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	15,0	0,61	45	17	36
25	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	20,0	0,50	40	13	28
26	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,130 ^[1]	20,0	0,69	н.о.	21 (через 1 ч) 26 (через 3 ч)	н.о.

* н.о. = не определено

[1] = 0,092 моля алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества + 0,038 моля дополнительного алюмината / 100 г цементного вяжущего вещества из 3,0 мас. % постороннего источника $Al(OH)_3$

Примеры 27 - 30 (Таблица 3) иллюстрируют влияние соотношения воды к цементному вяжущему веществу на развитие ранней прочности. Для примеров 27 - 30, применяют следующие характеристики:

- $NaHCO_3$ = 0,37 мас. %

- глюконат натрия = 0,077 мас. %

10 - поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины = 0,4 мас. % (в пересчете на активное вещество)

- глицерин = 2,0 мас. %

- ангидрит = 10 мас. %

Таблица 3.

№	цементное вяжущее вещество	общее количество молей $Al(OH)_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	соотношение воды к цементному вяжущему веществу	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]
27	Couvrot CEM I 52.5 R	0,085	0,37	20
28	Couvrot CEM I 52.5 R	0,085	0,30	33
29	Gaurain CEM I 52.5 R	0,064	0,37	9
30	Gaurain CEM I 52.5 R	0,064	0,30	22

15 20 Время открытой выдержки для смесей строительных растворов 1 - 30 в каждом случае составляло по меньшей мере 20 мин. Время открытой выдержки может дополнительно регулироваться посредством включения соли α -гидроксимonoкарбоновой кислоты, что является очевидным от сравнение примера 5 (время открытой выдержки 60 мин) и примера 6 (время открытой выдержки 30 мин).

Для примеров 31 - 37 (Таблица 4), применяют следующие характеристики:

- ангидрит (САВ 30) = 15 мас. %

- соотношение $Al(OH)_4^- / (SO_4)^{2-} = 0,61$

- соотношение воды к цементному вяжущему веществу = 0,37

- поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины = 0,5 мас. % (в пересчете на активное вещество)

- Na_2CO_3 = 0,90 мас. %

Таблица 4.

№	цементное вяжущее вещество	полиол	дозировка [мас. %]	время открытой выдержки [мин]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	прочность на сжатие через 24 ч [МПа]
31	Karlstadt CEM I 42.5 R	–	–	60	3	н.о.*
32	Karlstadt CEM I 42.5 R	сахароза	0,3	60	8	10
33	Karlstadt CEM I 42.5 R	сахароза	0,9	30	12	н.о.
34*	Karlstadt CEM I 42.5 R	этилен-гликоль	0,5	100	4	7
35	Karlstadt CEM I 42.5 R	триэтанол-амин	0,5	65	16	20
36	Karlstadt CEM I 42.5 R	глицерин	0,5	70	15	22
37	Karlstadt CEM I 42.5 R	эритрит	0,5	65	20	26

5

н.о. = не определено

* сравнительный пример

Примеры 38 - 45 (Таблица 5) иллюстрируют влияние источника карбоната и аддукта бисульфита глиоксиловой кислоты на развитие ранней прочности. Для примеров 38 - 45, применяют следующие характеристики:

10

- соотношение воды к цементному вяжущему веществу = 0,37

- регулятор образования этtringита = 0,4 мас. %, в пересчете на активное вещество

- глюконат натрия = 0,077 мас. %

15

- глицерин = 0,5 мас. %

Таблица 5.

№	цементное вяжущее вещество	общее колич. молей $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	ангидрит [мас. %]	соотношение $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ к $(\text{SO}_4)^{2-}$	регулятор образования этtringита г) (I)	дозировка г) (I) [мас. %]	источник карбоната г) (II)	дозировка г) (II) [мас. %]	время открытой выдержки [мин]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	прочность на сжатие через 24 ч [МПа]
38*	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	15,0	0,61	GA UC	0,4	–	–	10	10	22
39	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	15,0	0,61	GA UC	0,4	пропилен-карбонат	0,37	95	15	23
40	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	5,0	1,16	GA BA	0,4	NaHCO_3	0,37	25	11	19
41	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	10,0	0,80	GA BA	0,4	NaHCO_3	0,37	20	16	28
42	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	15,0	0,61	GA BA	0,4	NaHCO_3	0,37	20	13	22
43	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	5,0	1,16	GA BA + CA ^[1]	0,36 + 0,04	NaHCO_3	0,37	25	11	18

№	цементное вяжущее вещество	общее колич. молей $Al(OH)_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества	ангидрит [мас. %]	соотношение $Al(OH)_4^-$ к $(SO_4)^{2-}$	регулятор образования этtringита г) (I)	дозировка г) (I) [мас. %]	источник карбоната г) (II)	дозировка г) (II) [мас. %]	время открытой выдержки [мин]	прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	прочность на сжатие через 24 ч [МПа]
44	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	10,0	0,80	GA BA + CA ^[1]	0,36 + 0,04	NaHCO ₃	0,37	20	15	30
45	Karlstadt CEM I 42.5 R	0,092	15,0	0,61	GA BA + CA ^[1]	0,36 + 0,04	NaHCO ₃	0,37	15	17	24

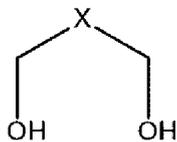
[1] CA = лимонная кислота

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Строительный состав, содержащий
 - а) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция;
 - б) необязательно, посторонний источник алюмината;
 - в) источник сульфата;
 - г) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты; и (II) по меньшей мере один из источника бората и источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, органические карбонаты, и их смеси; и
 - д) полиол в количестве, составляющем $0,2 - 2,5 \text{ мас. } \%$, из расчета количества цементного вяжущего вещества а);
причем состав содержит $0,05 - 0,2$ моля всего доступного алюмината, в пересчете на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества а);
и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет $0,4 - 2,0$.
2. Состав по пункту 1, причем минеральные фазы силиката кальция и минеральные фазы алюмината кальция составляют по меньшей мере $90 \text{ мас. } \%$ цементного вяжущего вещества а), и минеральные фазы силиката кальция составляют по меньшей мере $60 \text{ мас. } \%$ цементного вяжущего вещества а).
3. Состав по пункту 1 или 2, причем минеральные фазы алюмината кальция выбирают из C3A, C4AF и C12A7, в частности, C3A и C4AF.
4. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем цементное вяжущее вещество а) представляет собой портландцемент, в частности, обычный портландцемент (ОПЦ).

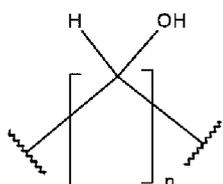
5. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем состав дополнительно содержит
- е) по меньшей мере одно из такого, как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал наполнителя.
6. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем посторонний источник алюмината б) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия, аморфный гидроксид алюминия; а также из содержащих кальций источников алюмината, таких как высокоглиноземистый цемент, сульфоалюминатный цемент или минеральные фазы синтетического алюмината кальция.
7. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем источник сульфата в) представляет собой источник сульфата кальция.
8. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем количество полиола д) составляет 0,2 - 1 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а), если удельная площадь поверхности по Блейну цементного вяжущего вещества а) составляет 1500 - 4000 см²/г, и количество полиола д) составляет 1 - 2,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества а), если удельная площадь поверхности по Блейну составляет более 4000 см²/г.
9. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем полиол, в испытании на осаждение алюмината кальция, в котором испытуемый раствор, полученный посредством того, что к 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас. % добавляют 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного раствора NaAlO₂ с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л при температуре 20 °С, ингибирует осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

10. Состав для контроля схватывания по пункту 9, причем полиол выбирают из моносахаридов, олигосахаридов, растворимых в воде полисахаридов, соединений общей формулы (P-I) или димеров или тримеров соединений общей формулы (P-I):

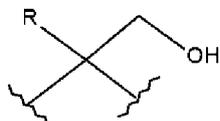


(P-I),

причем X представляет собой

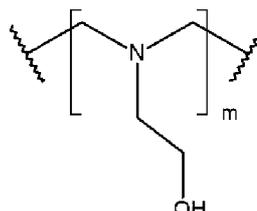


(P-Ia)



(P-Ib)

, или



(P-Ic)

где

R представляет собой $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

n представляет собой целое число от 1 до 4,

m представляет собой целое число от 1 до 8.

11. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем производное глиоксиловой кислоты представляет собой полимер глиоксиловой кислоты, в частности, конденсат глиоксиловой кислоты, предпочтительно конденсат амина и глиоксиловой кислоты, более предпочтительно конденсат меламина и глиоксиловой кислоты, конденсат мочевины и глиоксиловой кислоты, конденсат меламина, мочевины и глиоксиловой кислоты и/или конденсат полиакриламида и глиоксиловой кислоты.

12. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем неорганический карбонат выбирают из карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната калия, карбоната лития и карбоната магния; и органический карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната и глицеринкарбоната.

13. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем регулятор образования этtringита дополнительно содержит (III) поликарбоновую кислоту или ее соль, чье миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0 - 17,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме.

14. Состав по пункту 13, причем поликарбоновую кислоту выбирают из фосфоноалкилкарбоновых кислот, аминокарбоновых кислот, и полимерных карбоновых кислот.

15. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем регулятор образования этtringита дополнительно содержит (IV) α -гидроксимonoкарбоновую кислоту или ее соль.

16. Состав по одному из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий диспергирующее вещество, которое предпочтительно выбирают из

- гребенчатых полимеров, имеющих углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров,

- неионных гребенчатых полимеров, имеющих углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые гидролизуемые группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы,

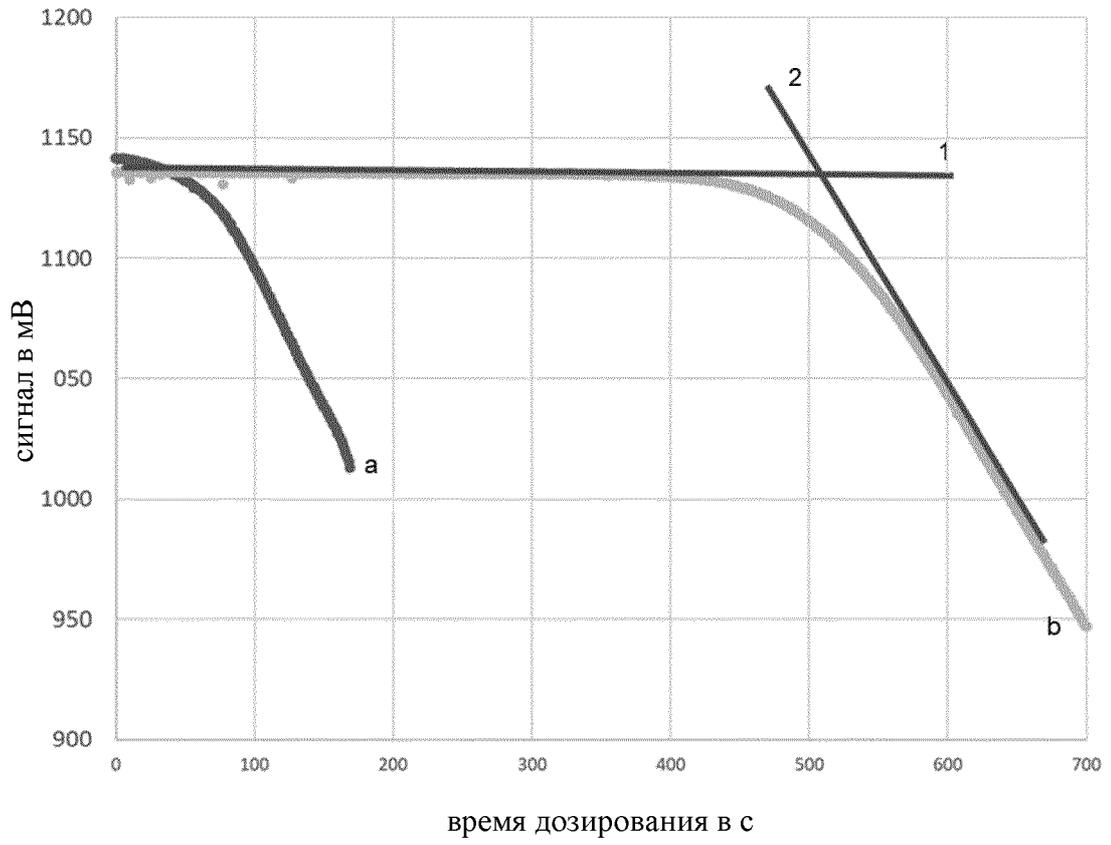
- коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров, и при этом катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катиона, из расчета суммы анионных и анионогенных групп полимерного диспергирующего вещества,

- сульфонированных меламино-формальдегидных конденсатов,
- лигносульфонатов,
- сульфонированных кетоно-формальдегидных конденсатов,
- сульфонированных нафталино-формальдегидных конденсатов,

- фосфонатсодержащих диспергирующих веществ,
- фосфатсодержащих диспергирующих веществ, и
- их смесей.

17. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем строительный состав содержит менее 5 мас. %, более предпочтительно менее 3,5 мас. %, наиболее предпочтительно менее 2 мас. % цементирующих продуктов гидратации, из расчета общей массы строительного состава.

18. Строительный состав по одному из предыдущих пунктов, в свежесмешанном виде, причем соотношение воды к цементному вяжущему веществу а) находится в диапазоне 0,2 - 0,7.



Фиг. 1