

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390657** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2023.06.15(51) Int. Cl. *C04B 28/14* (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 28/16 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2021.08.25(54) **КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СХВАТЫВАНИЯ ДЛЯ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ**

(31) 20192855.3

(32) 2020.08.26

(33) EP

(86) PCT/EP2021/073437

(87) WO 2022/043350 2022.03.03

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

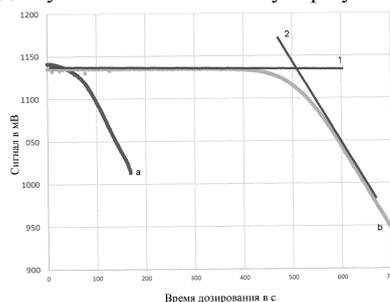
(72) Изобретатель:

**Лоренц Клаус, Бандьера Массимо,
Химмельяйн Забине, Заксенхаузер
Бернхард (DE)**

(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) Композиция для регулирования схватывания для вяжущих систем содержит замедлитель (а), выбранный из (а-1) полимерных поликарбонатовых кислот, выбранных из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их солей, чье миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0-17,0 мэкв/г, и имеющих молекулярную массу 25000 г/моль или менее, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме, (а-2) фосфоновых кислот и их солей, (а-3) низкомолекулярных поликарбонатовых кислот и их солей, и их смесей, (б) по меньшей мере один из (б-1) источника бората и (б-2) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более, при температуре 25°C, и органических карбонатов, с соотношением массы б) к а) в диапазоне от 0,1 до 10, (в) полиол, имеющий по меньшей мере три спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, с соотношением массы в) к а) в диапазоне от 0,2 до 4, и (г) диспергирующее вещество. Композиция для регулирования схватывания эффективно улучшает удобоукладываемость вяжущих систем в течение продолжительных периодов времени без ущерба ранней прочности на сжатие. Составы демонстрируют достаточное время открытой выдержки, т.е. время до начального схватывания, хорошую удобоукладываемость во время указанного времени открытой выдержки, которые характеризуются, например, достаточным распылом конуса в зависимости от времени, и быстрым схватыванием. Изобретение дополнительно относится к строительному составу, содержащему I) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция, II) необязательно, посторонний источник алюмината, III) источник сульфата и IV) композицию для регулирования схватывания. 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, на 100 г цементного вяжущего вещества I), и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4-2,0.



A1

202390657

202390657

A1

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СХВАТЫВАНИЯ ДЛЯ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ

5

Настоящее изобретение относится к композиции для регулирования схватывания для вяжущих систем и к строительному составу, содержащему композицию для регулирования схватывания.

10 Известно, что диспергирующие вещества добавляют в водные суспензии или порошкообразные гидравлические вяжущие 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

15 удобоукладываемость. Этот эффект используется при изготовлении строительных составов, которые содержат гидравлические вяжущие вещества, такие как цемент, известь, гипс, полугидрат или ангидрит. Для превращения порошкообразных вяжущих веществ в свежесмешанную пригодную для обработки форму, требуется значительно больше воды для затворения, чем это

20 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

25 удобоукладываемости при заданном соотношении вода/вяжущее вещество, применяют добавки, которые обычно называют уменьшающими содержание воды агентами или пластифицирующими добавками.

При гидратации вяжущей системы, как правило, в результате быстрой реакции образуется этtringит. Эта реакция ответственна за развитие ранней

30 прочности на сжатие цементирующего состава. Однако, вновь образованные мельчайшие кристаллы этtringита имеют тенденцию ухудшать удобоукладываемость или текучесть цементирующего состава. Обычно в состав добавляют агенты для регулирования схватывания или замедлители, с тем, чтобы отстрочить реакцию и улучшить удобоукладываемость. Замедлители

задерживают начало гидратации посредством ингибирования растворения реакционно способных компонентов цемента, в частности алюминатов, и/или посредством закрывания ионов кальция, замедляя тем самым реакцию гидратации.

5 US 5 792 252 относится к добавкам для цемента, содержащим карбонат щелочного металла и моно- или дикарбоновую кислоту или ее соль щелочного металла или соль щелочного металла трикарбоновой кислоты.

10 US 4 175 975 относится к растворимым в воде солям низкомолекулярных полиакриловых кислот, которые вместе с неорганическими солями уменьшают потребность в воде диспергированных неорганических твердых веществ, таких как портландцемент.

15 WO 2019/077050 описывает композицию для регулирования схватывания для вяжущих систем, содержащую конденсат амина и глиоксиловой кислоты и по меньшей мере один из источника бората и источника карбоната. В определенных условиях, конденсат амина и глиоксиловой кислоты может подвергаться гидролизу.

20 Существует потребность в дополнительных композициях для регулирования схватывания для вяжущих систем. В частности, существует потребность в композициях для регулирования схватывания, которые эффективно улучшают удобоукладываемость вяжущих систем в течение продолжительных периодов времени без ущерба ранней прочности на сжатие. В частности, составы должны демонстрировать достаточное время открытой выдержки, т.е., время до

25 начального схватывания, хорошую удобоукладываемость в течение указанного времени открытой выдержки, что характеризуется, например, достаточным распылом конуса в зависимости от времени, и быстрым схватыванием.

Указанные выше задачи решаются с помощью композиции для регулирования схватывания для вяжущих систем, содержащей

а) замедлитель, выбранный из

30 (а-1) полимерных поликарбоновых кислот, выбранных из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их солей, 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, и имеющих молекулярную массу 25 000 г/моль или менее, предпочтительно в диапазоне от 1 000 до 25 000 г/моль, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме,

5 (а-2) фосфоновых кислот и их солей,

(а-3) низкомолекулярных поликарбоновых кислот и их солей, и их смесей,

б) по меньшей мере один из

(б-1) источника бората и

10 (б-2) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более, при температуре 25 °С, и органических карбонатов, при соотношении массы б) к а) в диапазоне от 0,1 до 10,

15 в) полиол, имеющий по меньшей мере 3 спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, при соотношении массы в) к а) в диапазоне от 0,2 до 4, и

г) диспергирующее вещество.

20 Термин полимерная поликарбоновая кислота, как его используют в этой заявке, обозначает полимерное соединение, состоящее из мономерных звеньев, включающих функциональные группы карбоновых кислот, и, необязательно, дополнительных мономерных звеньев.

25 Хотя указанная выше ингредиенты а) - г) применяли по отдельности или в виде комбинаций, в которых отсутствует по меньшей мере один из указанных выше ингредиентов, неожиданно было обнаружено, что комбинация всех ингредиентов а), б), в) и г) в соответствии с изобретением действует синергетически. Благодаря отличному замедляющему действию композиции в соответствии с изобретением для регулирования схватывания, дозировка диспергирующего(-их) вещества(веществ), необходимая для получения заданной текучести вяжущей системы, может уменьшаться.

30 Композиция для регулирования схватывания в соответствии с изобретением содержит замедлитель а), выбранный из (а-1) - (а-3) или их смесей. Считается, что замедлитель а) в комбинации с ионами бората или ионами карбоната из компонента б), замедляет образование этtringита из алюминатных фаз, происходящих из цементного вяжущего вещества.

Ингредиент (а-1) представляет собой полимерную поликарбоновую кислоту, выбранную из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их соль. Полимерная поликарбоновая кислота может применяться в виде свободной кислоты или в частично или полностью нейтрализованной форме, т.е., в виде соли. Катион, в частности, не ограничен и может быть выбран из щелочных металлов, таких как катионы натрия или калия, и аммония.

Молекулярная масса полимерных поликарбоновых кислот составляет 25 000 г/моль или менее, предпочтительно молекулярная масса находится в диапазоне от 1 000 до 25 000 г/моль, наиболее предпочтительно 1 000 - 5 000 г/моль. Молекулярная масса может быть установлена с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ), как указано подробно в экспериментальной части.

Эффективные полимерные поликарбоновые кислоты имеют плотность карбоксильных групп в определенном диапазоне. В соответствии с изобретением, миллиэквивалентное число 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.

Полимерную поликарбоновую кислоту выбирают из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу. Подходящие α,β -этиленненасыщенные карбоновые кислоты включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту и полималеиновую кислоту.

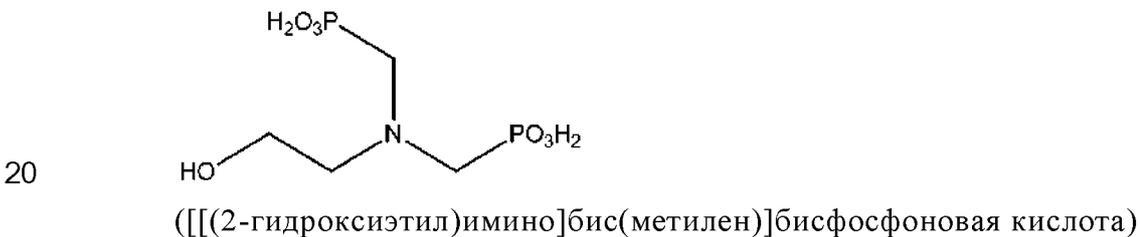
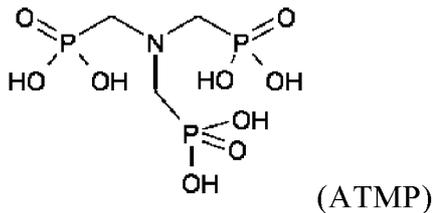
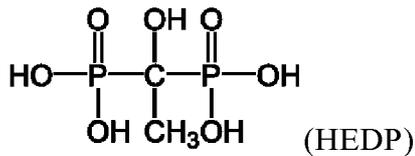
Подходящие мономеры, содержащие сульфогруппы, включают 2-пропен-1-сульфоновую кислоту (аллилсульфоная кислота), 2-метил-2-пропен-1-сульфоновую кислоту (металлилсульфоная кислота), винилсульфоновую кислоту, стиролсульфоновую кислоту, т.е. 2-стиролсульфоновую кислоту, 3-стиролсульфоновую кислоту и 4-стиролсульфоновую кислоту, и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (AMPS).

Предпочтительно, полимерная поликарбоновая кислота представляет собой гомополимер акриловой кислоты, гомополимер метакриловой кислоты,

сополимер акриловой кислоты и малеиновой кислоты, или сополимер метакриловой кислоты и малеиновой кислоты, наиболее предпочтительно гомополимер акриловой кислоты.

Примеры подходящих полимерных компонентов доступны на рынке от компании BASF SE под торговым наименованием SOKALAN®, например, такие как SOKALAN® PA 20, SOKALAN® PA 15, SOKALAN® CP 10S, SOKALAN® PA 25 CL PN, SOKALAN® CP 12S, SOKALAN® PA 40. "CP", как правило, обозначает сополимер в то время как "PA", как правило, обозначает полиакрилат.

Подходящими фосфоновыми кислотами и их солями (а-2) являются, в частности, полифосфоновые кислоты и их солей, и включают 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновую кислоту (HEDP), аминокотрис(метиленфосфоновую кислоту) (АТМР) или [[(2-гидроксиэтил)имино]бис(метилен)]бисфосфоновую кислоту и их смеси. Соответствующие химические формулы предпочтительных ди- или трифосфонатов приведены далее:



Подходящие фосфоновые кислоты и их соли (а-2) дополнительно включают фосфоалкилкарбоновые кислоты и их соли, такие как 1-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 3-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 4-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 2,4-дифосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 2-

фосфонобутан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота, 1-метил-2-фосфонопентан-1,2,4-трикарбоновая кислота, и 1,2-фосфоэтан-2-дикарбоновая кислота.

5 Подходящие низкомолекулярные поликарбоновые кислоты и их соли (а-3) имеют молекулярную массу, составляющую, например, 500 г/моль или менее, и включают 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.

10 Подходящие низкомолекулярные поликарбоновые кислоты и их соли (а-3) дополнительно включают аминокарбоновые кислоты и их соли, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота и нитрилотриуксусная кислота.

В одном варианте осуществления, замедлитель а) содержит комбинацию (а-2) и (а-3).

15 Ингредиент б) представляет собой по меньшей мере один из (б-1) источника бората и (б-2) источника карбоната.

20 Присутствие источника бората или карбоната обеспечивает то, что вода для затворения изначально имеет высокую концентрацию ионов бората или карбоната. Считается, что ионы бората или карбоната адсорбируют на поверхностях минеральной фазы наряду с замедлителем а). Последний также частично остается в поровом растворе и изначально предотвращают образование этtringита.

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

30 Для достижения желательного эффекта подходят только источники карбоната, имеющие достаточную степень растворимости в воде. Источник карбоната может представлять собой неорганический карбонат, имеющий растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость в воде неорганического карбоната целесообразно определять в воде с начальным значением рН, равным 7. Понятно, что значение рН на пределе растворимости выше, чем начальное значение рН.

Неорганический карбонат может быть выбран из карбонатов щелочных металлов, таких как карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия или

карбонат лития, и карбонатов щелочноземельных металлов, удовлетворяющих требуемой растворимости в воде, таких как карбонат магния. Также является возможным в качестве неорганического карбоната применять карбонат гуанидина. Карбонат натрия и бикарбонат натрия являются особенно

5 предпочтительными, в частности, карбонат натрия.

В качестве альтернативы, источник карбоната выбирают из органических карбонатов. "Органические карбонат" обозначает сложный эфир угольной кислоты. Органический карбонат гидролизуется в присутствии вяжущей системы с высвобождением карбонат-ионов. В одном варианте осуществления,

10 органический карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, глицеринкарбоната, диметилкарбоната, ди(гидроксиэтил)карбоната или их смеси, предпочтительно из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, и глицеринкарбоната или их смеси, и в частности, из этиленкарбоната и/или пропиленкарбоната. Также могут применяться смеси неорганических карбонатов и органических карбонатов.

15 Соотношение массы ингредиента б) к ингредиенту а) находится в диапазоне от 0,1 до 10, предпочтительно 0,8 - 5.

Ингредиент в) представляет собой полиол. Полиол применяют при соотношении массы ингредиента в) к а) в диапазоне от 0,2 до 4, предпочтительно от 0,2 до 2, наиболее предпочтительно 0,2 - 0,5.

20 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.

25 "Полиол" предназначен для обозначения соединения, имеющего по меньшей мере две спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле. Полезные полиолы в соответствии с изобретением имеют по меньшей мере 3 спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, например, 3, 4, 5 или 6 спиртовых гидроксильных групп. Полиолы, имеющие соседние гидроксильные группы,

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

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 концентрацией 1 мас. % добавляют 20 мл водного раствора NaOH с

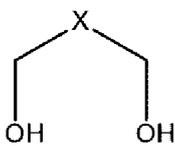
5 концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного раствора NaAlO_2 с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl_2 с концентрацией 0,5 моль/л при температуре 20 °С, ингибирует осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

Испытание выявляет осаждение алюмината кальция по помутнению.

- 10 Изначально, испытуемый раствор является прозрачным раствором. Прозрачный испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl_2 с постоянной скоростью дозировки, например, составляющей 2 мл/мин, как описано выше. При непрерывном добавлении CaCl_2 , осаждение алюмината кальция приводит к изменению оптических свойств испытуемого раствора в результате помутнения.
- 15 Конечная точка титрования, выраженная как максимальная концентрация кальция (в виде Ca^{2+}), до начала помутнения может рассчитываться по времени, прошедшему до точки начала.

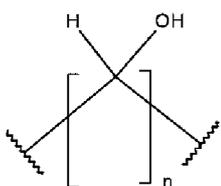
- В предпочтительном варианте осуществления, полиол в) выбирают из соединений, состоящих только из углерода, водород, и кислорода, и при этом он
- 20 не содержит карбоксильной группы (COOH) в своей молекуле.

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):

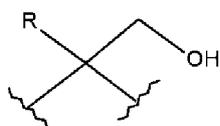


- 25 (P-I),

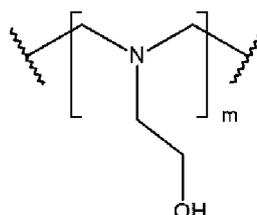
в которой X представляет собой



(P-Ia)



(P-Ib)



(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.

5 В одном варианте осуществления, полиол в) выбирают из сахаридов.

Полезные сахариды 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.

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

В другом предпочтительном варианте осуществления, полиол в) выбирают из соединений, состоящих только из углерода, водорода, и кислорода, и при этом он не содержит ни карбоксильной группы (COOH), ни 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 ($-\text{C}=\text{C}(\text{OH})-$).

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

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

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

30 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, композиция для регулирования схватывания дополнительно содержит со-замедлитель д), выбранный из гидроксимонокарбоновых кислот и их солей. Со-замедлитель д) является известным как таковой, и позволяет продлевать время открытой выдержки.

5 Предпочтительно, со-замедлитель д) присутствует при соотношении массы д) к а) в диапазоне от 0,05 до 1.

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

15 Хотя это и не является предпочтительным, композиция для регулирования схватывания или строительный состав, содержащее ее, может содержать ускорители схватывания, которые традиционно применяют, например, в строительных растворах для ремонтных работ и в самовыравнивающихся
20 стяжках, таких как соли лития, в частности, карбонат лития или сульфат лития. Преимущественный признак изобретения состоит в том, что развитие ранней прочности строительного состава является таковым, что можно обойтись без ускорителей схватывания на основе лития. Следовательно, в предпочтительных вариантах осуществления, композиция для регулирования схватывания или
25 строительный состав, содержащее ее, не содержат ускорителя схватывания на основе лития. Это также способствует уменьшению стоимости строительного состава, так как ускорители схватывания на основе лития являются достаточно дорогостоящими ингредиентами.

30 Ингредиент г) представляет собой диспергирующее вещество. Диспергирующие вещества, применяемые при изготовлении цемента, известны как таковые. Для целей этой заявки, термин диспергирующие вещества включает пластифицирующие добавки и суперпластификаторы.

35 При этом следует отметить, что ряд полезных диспергирующих веществ содержит карбоксильные группы, их соли или гидролизуемые группы, высвобождающие карбоксильные группы при гидролизе. Предпочтительно, миллиэквивалентное число карбоксильных групп, которые содержатся в указанном диспергирующем веществе (или карбоксильных групп, высвобождаемых при гидролизе гидролизуемых групп, которые содержатся в

диспергирующем веществе) составляет меньше 3,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме.

Примеры полезных диспергирующих веществ включают

- 5 - гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров,
- 10 - 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,
- 15 - коллоидно-дисперсные препараты 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,
- 20 - сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты,
- лигносульфонаты,
- 20 - сульфонированные кетано-формальдегидные конденсаты,
- сульфонированные нафталино-формальдегидные конденсаты,
- фосфонатсодержащие диспергирующие вещества, причем предпочтительно фосфонатсодержащие диспергирующие вещества содержат по меньшей мере одно полиалкиленгликолевое звено, и
- 25 - их смеси.

Предпочтительно, диспергирующее вещество г) присутствует в соотношении массы г) к а) в диапазоне от 0,05 до 3.

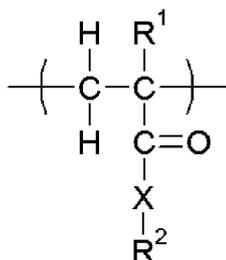
Гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров, являются особенно предпочтительными.

30 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 группу в щелочных условиях.

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

5 и/или (Id):



Ia,

в которой

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

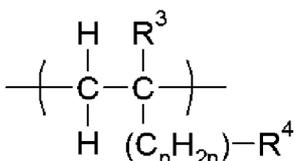
10 предпочтительно H или метил;

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

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

15 представляет собой химическую связь если R^2 представляет собой OM;

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



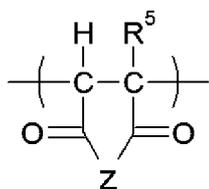
Ib,

в которой

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

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

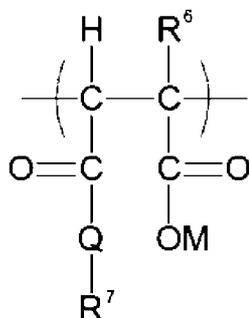
R^4 представляет собой PO_3M_2 , или $\text{O-PO}_3\text{M}_2$;



Ис,

в которой

- 5 R^5 представляет собой H или $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкил, предпочтительно H;
 Z представляет собой O или NR^7 ;
 R^7 представляет собой H, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OH}$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OPO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$, или $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$, и
 $n1$ представляет собой 1, 2, 3 или 4;



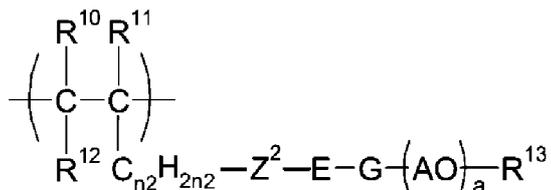
10 Id,

в которой

- R^6 представляет собой H или $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкил, предпочтительно H;
 Q представляет собой NR^7 или O;
 R^7 представляет собой H, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OH}$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OPO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$, или $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$,
 $n1$ представляет собой 1, 2, 3 или 4; и

где 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 (IId):



20

IIa,

в которой

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

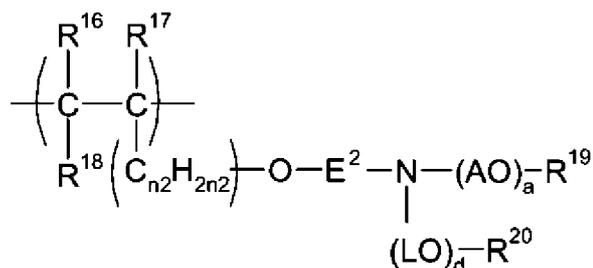
E и G вместе представляют собой химическую связь;

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

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

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;



15

Ив,

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;

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

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

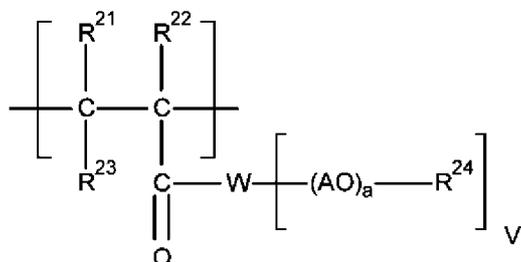
a представляет собой целое число от 2 до 350, предпочтительно 10 - 150, более предпочтительно 20 - 100;

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;

5



IIc,

в которой

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

10 предпочтительно H;

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

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 $CH_2CH(C_6H_5)$,

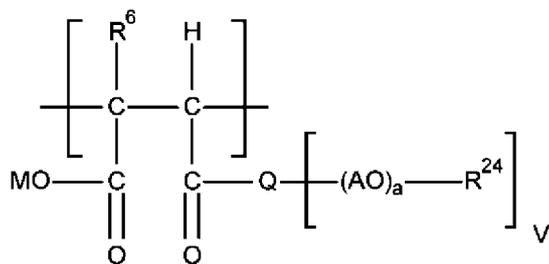
15 предпочтительно C_2 - C_3 алкилен;

a 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;

20



IIId,

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 $Q = N$;

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

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

5 предпочтительно C_2 - C_3 алкилен; и

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

причем каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

10 Молярное соотношение структурных звеньев (I) к структурным звеньям (II) варьируется от 1:3 до примерно 10:1, предпочтительно от 1:1 до 10:1, более предпочтительно 3:1 - 6:1. Полимерные диспергирующие вещества, содержащие структурные звенья (I) и (II), могут быть получены посредством традиционных методов, например, посредством свободнорадикальной полимеризации или контролируемой радикальной полимеризации. Изготовление диспергирующих

15 веществ, например, описано в EP 0 894 811, EP 1 851 256, EP 2 463 314, и EP 0 753 488.

Ряд полезных диспергирующих веществ содержит карбоксильные группы, их соли или гидролизуемые группы, высвобождающие карбоксильные группы при гидролизе. Предпочтительно, миллиэквивалентное число карбоксильных

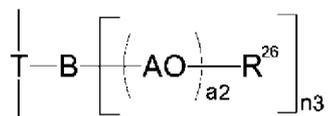
20 групп, которые содержатся в указанных диспергирующих веществах (или карбоксильных групп, высвобождаемых при гидролизе гидролизуемых групп, которые содержатся в диспергирующем веществе), составляет меньше 3,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме.

25 Более предпочтительно, диспергирующее вещество выбирают из группы поликарбоксилатных простых эфиров (PCE). В PCE, анионные группы представляют собой карбоксильные группы и/или карбоксилатные группы. PCE предпочтительно можно получить посредством радикальной сополимеризации макромономера простого полиэфира и мономера, содержащего анионные и/или

30 анионогенные группы. Предпочтительно, по меньшей мере 45 мол. %, предпочтительно по меньшей мере 80 мол. % всех структурных 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;

n_3 представляет собой 1 или 2;

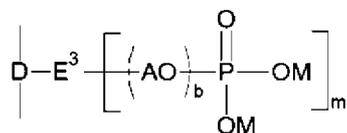
B представляет собой N, NH или O, при условии, что n_3 представляет собой 2, если B представляет собой N, и n_3 представляет собой 1, если B представляет собой NH или O;

A представляет собой C_2 - C_5 алкилен или $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, предпочтительно C_2 - C_3 алкилен;

a_2 представляет собой целое число от 1 до 300;

R^{26} представляет собой H, C_1 - C_{10} алкил, C_5 - C_8 циклоалкил, арил, или гетероарил, имеющий 5 - 10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

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



25 IVa,

где

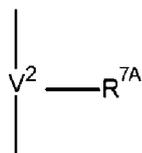
D представляет собой фенил, нафтил или гетероарил, имеющий 5 - 10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

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, или 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 полиэфира, 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.

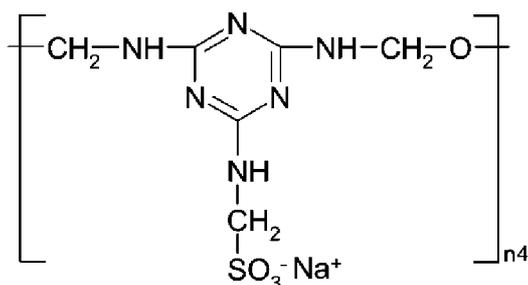
Структурное звено, имеющее боковые гидролизуемые группы, предпочтительно

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 гидролизиться до (депротонированных) групп кислот при воздействии воды с предпочтительно щелочным рН, что обеспечивается посредством смешивания цементного вяжущего вещества с водой, и полученные в результате функциональные группы кислоты будут затем образовывать комплексы с компонентом цемента.

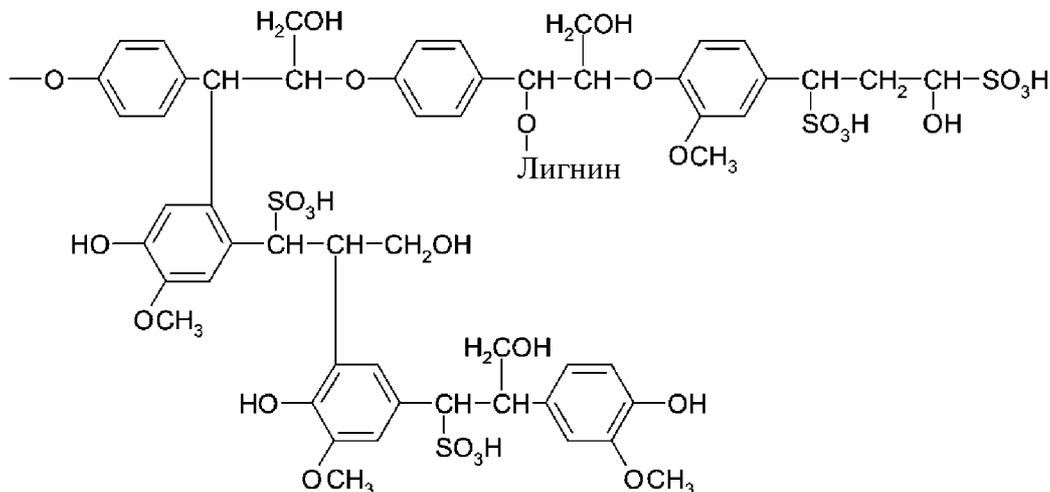
10 В одном варианте осуществления, диспергирующее вещество выбирают из коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров. Катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом
15 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.

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



в которой n4 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 включать другие мономеры. Особенно подходящей является мочевиная. Кроме того, посредством конденсации могут быть также включены дополнительные ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминокензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая 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.

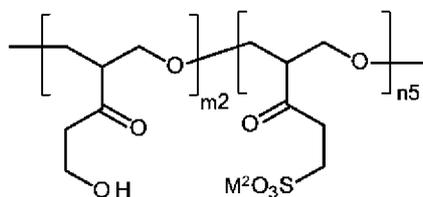
Подходящие лигносульфонаты представляют собой продукты, которые получают в качестве побочных продуктов в бумажной промышленности. Они описаны в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. А8, страницы 586, 587. Они включают звенья очень упрощенной и идеализированной формулы



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

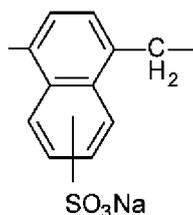
Подходящие сульфонированные кетон-формальдегидные конденсаты представляют собой продукты, включающие монокетон или дикетон в качестве

кетонного компонента, предпочтительно ацетон, бутанон, пентанон, гексанон или циклогексанон. Конденсаты этого типа являются известными и описаны, например, в WO 2009/103579. Сульфонируемые ацетоно-формальдегидные 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, находится в диапазоне от примерно 3:1 до примерно 1:3, в частности, примерно 1.2:1 - 1:1.2. Более того, также возможно посредством конденсации включать другие ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминокислоты, сульфаниловая кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примеры подходящих сульфонируемых ацетоно-формальдегидных конденсатов являются продукты Melcret K1L, поставляемые компанией Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Подходящими сульфонируемыми нафталино-формальдегидными конденсатами являются продукты, полученные в результате сульфирования 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 в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. A8, страницы 587, 588. При этом они содержат звенья формулы



Обычно, получают молярные массы (M_w), находящиеся в диапазоне от 1000 до 50 000 г/моль. Более того, также можно посредством конденсации включать

другие ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминокбензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммиобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоноссульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примеры подходящих сульфонированных β-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 полиэфиrow.

Подходящие фосфонатсодержащие диспергирующие вещества представляют собой вещества в соответствии со следующей формулой



где

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

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

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

Композиция для регулирования схватывания в соответствии с изобретением может присутствовать в виде раствора или дисперсии, в частности, водного раствора или дисперсии. Раствор или дисперсия соответственно имеет содержание твердых веществ от 10 до 50 % по массе, в частности, 25 – 35 % по массе. В качестве альтернативы, композиция для регулирования схватывания в соответствии с изобретением может присутствовать в виде порошка, который можно получить, например, посредством сушки в барабанной сушилке, сушки распылением или сушки в потоке горячего воздуха. Композиция для регулирования схватывания в соответствии с изобретением может быть введена в воду для затворения или введена во время смешивания строительного раствора или бетона.

Композиция для регулирования схватывания может применяться для регулирования времени схватывания целого ряда цементных вяжущих веществ, например, портландцемента, цемента на основе алюмината кальция и сульфоалюминатного цемента. В одном варианте осуществления, цементное вяжущее вещество содержит смесь портландцемента и алюминатного цемента, или смесь портландцемента и сульфоалюминатного цемента или смесь портландцемента, алюминатного цемента и сульфоалюминатного цемента. В частности, композицию для регулирования схватывания применяют в строительном составе с регулируемой концентрацией всего доступного алюмината.

Настоящее изобретение также относится к строительному составу, содержащему

I) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция,

II) необязательно, посторонний источник алюмината,

III) источник сульфата,

причем 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, на 100 г цементного вяжущего вещества I), и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4 - 2,0,

причем строительный состав дополнительно содержит

IV) композицию для регулирования схватывания, содержащую

IV-a) замедлитель, выбранный из

(a-1) полимерных поликарбоновых кислот, выбранных из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их солей, чье миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0 - 17,0 мэкв/г, имеющих молекулярную массу 25 000 г/моль или менее, предпочтительно в диапазоне от 1 000 до 25 000 г/моль, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме,

(a-2) фосфоновых кислот и их солей,

(а-3) низкомолекулярных поликарбоновых кислот и их солей, и их смесей;

IV-б) по меньшей мере один из

(б-1) источника бората и

5 (б-2) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ или более, и органических карбонатов;

IV-в) полиол, имеющий по меньшей мере 3 спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле; и

10 IV-г) диспергирующее вещество.

Как правило, количество цементного вяжущего вещества I) 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.

15 Ингредиенты IV-а) - IV-г) соответствуют ингредиентам а) - г), как описано выше. Обсуждение и предпочтительные варианты осуществления, приведенные выше, применяют как для композиции для регулирования схватывания, так и для строительного состава.

20 В одном варианте осуществления, строительный состав содержит, из расчета количества цементного вяжущего вещества I)

- замедлитель IV-а) в количестве, составляющем 0,1 - 2 мас. %, предпочтительно 0,3 - 0,6 мас. %,

25 - источник бората/карбоната IV-б) в количестве, составляющем 0,2 - 1 мас. %, предпочтительно 0,3 - 0,6 мас. %, и

- полиол IV-в) в количестве, составляющем 0,2 - 2,5 мас. %, предпочтительно 0,3 - 1 мас. %.

30 При том, что количество полиола IV-в) может соответственно варьироваться в пределах указанных выше диапазонов, было обнаружено, что оптимальное количество полиола IV-в), которое следует добавлять в строительный состав в соответствии с изобретением, до некоторой степени зависит от тонкости помола цементного клинкера. В качестве общего правила, количество полиола IV-в) составляет 0,2 - 1 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего

вещества I), если удельная площадь поверхности по Блейну цементного вяжущего вещества I) составляет 1500 - 4000 см²/г, и количество полиола IV-в) составляет более 1 и до 2,5 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества I), 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.

В одном варианте осуществления, композиция для регулирования схватывания или строительный состав в соответствии с изобретением не содержат конденсата амина и глиоксиловой кислоты, таких как конденсаты меламина и глиоксиловой кислоты, конденсаты мочевины и глиоксиловой кислоты, конденсаты меламина, мочевины и глиоксиловой кислоты или конденсаты полиакриламида и глиоксиловой кислоты, или аддуктов глиоксиловой кислоты, таких как аддукты бисульфита глиоксиловой кислоты, или глиоксиловой кислоты или их солей.

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

Для удобства, минералогические фазы в этой заявке обозначены соответствующим обозначением цемента. Первичные соединения представлены в обозначении цемента посредством разновидностей оксидов: С для СаО, М для MgO, S для SiO₂, для Al₂O₃, \$ для SO₃, F для Fe₂O₃, и Н для H₂O.

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

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

В одном варианте осуществления, цементное вяжущее вещество I) представляет собой портландцемент, в частности, обычный портландцемент (ОПЦ). Термин "Портландцемент" обозначает любую цементную смесь, содержащее портландцементный клинкер, в частности, СЕМ I в соответствии со 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 кальция (< 7 мас. %) или 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, на 100 г цементного вяжущего вещества I). 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 I).

Было обнаружено, что строительные составы, содержащие по меньшей мере 0,05 моля всего доступного алюмината на 100 г цементного вяжущего вещества I), 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 I), то время открытой выдержки является короче, так как развитие ранней прочности является очень быстрым.

Обычно, приблизительные пропорции основных минералов в 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

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 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, только элементный анализ не может обеспечить надежных значений для доступного алюмината.

Следовательно, изобретение основано на доступном алюминате, в пересчете на $Al(OH)_4^-$. “Доступный алюминат” представляет собой значение, которое охватывает минеральные фазы и Al-содержащие соединения, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ в щелочные 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 I).

Считается, что обычные минеральные фазы алюмината кальция – в отличие от кристаллических оксидов алюминия – представляют собой источники 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.

Как правило, минеральные фазы алюмината кальция, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ в щелочные 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 I) 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).

В качестве альтернативы, количество доступного алюмината может быть получено посредством определения общего количества Al на основе элементного состава цементного вяжущего вещества I), например, с помощью XRF, и вычитания из него количества кристаллических соединений алюминия, не способных образовывать доступный алюминат, как определено 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, 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, содержащее 0,05 - 0,2 моля доступного алюмината из минеральных фаз алюмината кальция, как определено, например, посредством XRD анализа.

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

Посторонний источник алюмината II) обеспечивает доступный алюминат, который определен выше. Соответственно, посторонний источник алюмината II) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия,

аморфный гидроксид алюминия; а также 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 (химической формулы $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ или C4A3\$ в обозначении цемента), составляющее обычно более 15 мас. %.

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

Строительный состав содержит источник сульфата III). Источник сульфата представляет собой соединение, способное обеспечивать сульфат-ионы в щелочной водной среде. Как правило, источник сульфата имеет растворимость в воде, составляющую по меньшей мере $0,6 \text{ ммоль г}^{-1}$ 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 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 максимально возможная доля этtringита образовалась из доступного алюмината.

Как упоминалось ранее, портландцемент в своей доступной на рынке форме 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 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 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. Предпочтительный источник сульфата кальция представляет собой 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 в качестве источника так алюмината, так и сульфата, например, гексадекагидрат сульфата алюминия или октадекагидрат сульфата алюминия.

Предпочтительно, источник сульфата III) представляет собой источник сульфата кальция. Источник сульфата кальция, как правило, включают в количестве, составляющем 3 - 20 мас. %, предпочтительно 10 - 15 мас. %, из расчета количества цементного вяжущего вещества I).

В одном варианте осуществления, строительный состав дополнительно содержит по меньшей мере одно из такого, как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал наполнителя V).

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 скрытыми гидравлические вяжущие
5 вещества могут быть выбран из промышленного и/или синтетического шлака, в частности, из доменного шлака, электротермического фосфористого шлака, шлака от производства стали и их смесей. "Пуццолановые вяжущие вещества" могут, как правило, быть выбраны из аморфного кремнезема, предпочтительно осажденного кремнезема, пирогенного кремнезема и микрокремнезема, молотого
10 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.

15 Шлак может быть либо промышленным шлаком, т.е. отходами из промышленных процессов, 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.
20 Другие материалы представляют собой 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 распределению гранулометрического состава по крупности зерен, которые
25 зависят от происхождения и способа обработки, и в данном случае тонкость помола влияет на их реакционную способность. Значение удельной площади поверхности по Блейну применяют в качестве параметра тонкости помола, и обычно оно имеет порядок значений, составляющий от 200 до 1000 м² кг⁻¹, предпочтительно от 300 до 500 м² кг⁻¹. Более тонкий помол приводит к
30 получению более высокой реакционной способности.

Для целей настоящего изобретения, выражение "доменный шлак", однако, предназначено для охвата материалов, полученных в результате всех упомянутые уровней обработки, помола, и качества (т.е. BFS, GBFS и GGBFS). Доменный шлак, как 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
5 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
10 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
15 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,
20 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
25 производства ферросилиция, и также состоит в основном из порошка аморфного SiO₂. Частицы имеют диаметры порядка значений, составляющих 0,1 мкм. Удельная площадь поверхности имеет порядок значений, составляющих от 15 до 30 м² г⁻¹.

Метакаолин получают при дегидратации каолина. Если при температуре от
30 100 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 (Al₂Si₂O₇). Соответственно, чистый метакаолин содержит примерно 54 % по массе SiO₂ и примерно 46 % по массе Al₂O₃.

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 СаО, в то время как летучая зола класса F (летучая зола каменного угля) содержит менее 8 % по массе, предпочтительно менее 4 % по массе, и обычно примерно 2 % по массе СаО.

Для целей настоящего изобретения, "материал наполнителя" может, например, представлять собой кремнезем, кварц, песок, мраморную крошку, стеклянные шарики, гранит, базальт, известняк, песчаник, кальцит, мрамор, 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.

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, достаточно оценить следующие цементирующие продукты гидратации: этtringит, портландит, сингенит. Присутствие и концентрации указанных цементирующие продукты 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 других цементирующих продуктов гидратации образуется уже в порошкообразном составе. Хотя указанные кристаллы этtringита разрушаются во время смешивания строительного состава с водой во время применения, регулирование образования этtringита, которое обеспечивается изобретением, менее заметно. Таким образом, хранения строительного состава в условиях высокой влажности следует избегать.

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

Свежесмешанный строительный состав может, например, представлять собой бетон, строительный раствор или цементные растворы.

Термин "строительный раствор" или "цементный раствор" обозначает цементную пасту, к которой добавляют мелкодисперсные заполнители, т.е. заполнители, чей диаметр находится в диапазоне от 150 мкм до 5 мм (например, песок), и необязательно очень мелкодисперсные заполнители. Цементный раствор представляет собой смесь достаточно низкой вязкости для заполнения пустот или зазоров. Вязкость строительного раствора является достаточно высокой, чтобы выдерживать не только собственный вес строительного раствора, но также и вес кладки, расположенной над ним. Термин "бетон" обозначает строительный раствор, к которому добавляют 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 быть обеспечен в виде готового к применению или свежесмешанного состава.

Водный свежесмешанный строительный состав можно получить посредством смешивания порошкообразного компонента С, содержащего цементное вяжущее вещество I) и источник сульфата III), и жидкого водного компонента W, причем ингредиенты IV-а) и IV-б) содержатся в одном или обоих компонентах С и W. Полиол IV-в) и диспергирующее вещество IV-г) предпочтительно содержатся в компоненте W. Необязательный посторонний источник алюмината II) предпочтительно содержится в компоненте С.

Последовательность добавления необязательного ингредиента V), 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 V). В случае, когда ингредиент V) представлен по сути в безводной форме, его удобно включать в компонент С. В противном случае, что чаще, ингредиент V) 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 I) подвергали воздействию воды без одновременного присутствия ингредиентов IV-а) и IV-б), которые эффективно регулируют образование этtringита.

В применяемом на практике варианте осуществления, ингредиенты IV-а) и IV-б), полиол IV-в) и диспергирующее вещество IV-г) растворяются в части воды

для затворения, и далее добавляют влажные ингредиенты V), такие как песок. Впоследствии, в смесь добавляют предварительно приготовленную смесь цементного вяжущего вещества I), источника сульфата III), необязательно постороннего источника алюмината II) и необязательно безводных ингредиентов V), таких как известняк. Затем добавляют остальную часть воды для регулирования консистенции.

Предпочтительно, по меньшей мере одно из такого, как скрытое гидравлическое вяжущее вещество, пуццолановое вяжущее вещество и материал наполнителя V) 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 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, для дренажных систем строительные растворы и бетон, или строительные растворы для ремонтных работ, цементные растворы, такие как цементные растворы для швов, не дающие усадки цементные растворы, 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), EIFS-цементные растворы (системы отделки внешней изоляции, набухающие взрывчатые вещества, гидроизоляционные мембраны или цементирующие пены.

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

Испытание на осаждение алюмината кальция

Для испытания на осаждение алюмината кальция, применяли модуль автоматического титрования (Titrand 905, доступный от компании Metrohm), оснащенный высокоэффективным рН-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 NaAlO_2 с концентрацией 25 ммоль/л, с последующим уравниванием на протяжении следующих 2 мин, получая при этом по сути прозрачный испытуемый раствор. На следующей стадии, испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl_2 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 CaCl_2 . На графике, точку начала определяют как пересечение касательной базовой линии с касательной к кривой после перегиба кривой.

Определение молекулярной массы полимерных поликарбоновых кислот

Молекулярные массы полимерных поликарбоновых кислот, используемых в примерах, основаны на информации, предоставленной поставщиком.

Молекулярную массу определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с водными элюентами (комбинация колонок: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ и OH-Pak SB 802.5 HQ производства Shodex, Япония; элюент: 80 об. % водного раствора HCO_2NH_4 (0,05 моль/л) и 20 об. % метанола, объем ввода 100 мкл, скорость потока 0,5 мл/мин). Калибровку молекулярной массы проводили с поли(акрилатными) стандартами для детектора RI. Стандарты были приобретены у компании PSS Polymer Standards Service, Германия.

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 Абрамса. Мини-конус для испытания на осадку наполняли 2 л водного строительного раствора. 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.

Метод испытаний – развитие ранней прочности для строительных растворов

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 °C 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. Прочность на сжатие для каждой призмы из строительного раствора устанавливали опять, через 24 ч.

Метод испытаний – время схватывания

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

Примеры

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 5 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 10 касательной 2, точку начала в с 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

Калориметрические измерения на цементных пастах

Изготавливали разные смеси строительных растворов, доводили до 15 одинаковой осадки конуса и измеряли их развитие ранней прочности. Их основной состав компонентов приведен далее, к которому добавляли дополнительные ингредиенты, как 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
Природных песок (0-4 мм)	977
Щебень (2-5 мм)	279

Цементные пасты изготавливали с использованием 47,5 г Mergelstetten CEM 20 I 42.5 N, 2,5 г ангидрита (САВ 30, доступный от компании Lanxess) и общего

количества воды в 20 г (вода/цемент = 0,42). Замедлитель 7 в соответствии с WO 2019/077050 применяли в качестве поликонденсата глиоксиловой кислоты и мочевины.

5 Результаты калориметрии, подытоженные в Таблице 1, были получены с помощью калориметра Tam Air, работающего в изотермических условиях при 20°C. Калориметрические аналитические методы включают измерение тепла, которое выделяется или поглощается во время химической реакции. Растворение алюминатной фазы сопровождается выделением тепла. Время до достижения пика выделения тепла указывает на время открытой выдержки.

10 Таблица 1 – Цементные пасты

#	Замедлитель	карбок- сильные группы [мэкв/г]	M _w [г/моль]	Дозировка [1] замедлителя [г]	NaHCO ₃ (IV-б) [г]	Глюконат натрия (д-1) [г]	Глицерин (IV-в) [г]	Время для пика реакции алюмината [ч]
1	–	–	–	–	0	0	0	
2	–	–	–	–	0,15	0,0314	0,126	< 0,25
3*	поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины	8.6	6 000	0,0940	0,15	0,0314	0,126	1.75
4	Sokalan PA 20	13.9	2,500	0,0431	0,15	0,0314	0,126	3.25
5	Sokalan PA 15	13.9	1,200	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,75
6	Sokalan CP 10S	13.9	4 000	0,0431	0,15	0,0314	0,126	1.25
7	Sokalan PA 25 CL PN	13.9	4 000	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,75
8	Sokalan CP 12S	15.9	3 000	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,50
9	Sokalan PA 40	13.9	15 000	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,50
10	Полимер 1 [2]	10,7	2,500	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,75
11	Полимер 2 [3]	2.9	2,500	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,25
12	Полимер 3 [4]	9.9	1,500	0,0431	0,15	0,0314	0,126	0,75

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] низкомолекулярный сополимер акриловой кислоты, метакриловой кислоты и металлилсульфоновой кислоты (мас. %-соотношение 0,42:0,42:0,16).

[3] низкомолекулярный сополимер гидроксипропилакрилата, метакриловой кислоты и металилсульфоновой кислоты (мас. %-соотношение 0,59:0,25:0,16).

[4] низкомолекулярный сополимер метакриловой кислоты и металилсульфоновой кислоты (мас. %-соотношение 0,85:0,15).

5 Очевидно, что присутствие полимерных поликарбоновых кислот заметно задерживает экзотермическое растворение алюминатной фазы.

Оценка времени открытой выдержки и прочности на сжатие смесей строительных растворов

10 Изготавливали смеси строительных растворов 1 - 21, доводили до одинаковой осадки конуса, и измеряли их развитие ранней прочности. В качестве цементного вяжущего вещества, применяли Karlstadt CEM I 42.5 R (0,092 моля всего доступного алюмината на 100 г) или Mergelstetten CEM I 42.5 N (0,084 моля всего доступного алюмината на 100 г).

Процедура смешивания

15 Щебень (2 - 5 мм) сушили в сушильном шкафу при температуре 70 °С на протяжении 50 ч. Песок (0 - 4 мм) сушили на протяжении 68 ч при температуре 140 °С. После этого, щебень и песок хранили при температуре 20 °С на протяжении по меньшей мере 2 дней при 65 % относительной влажности. Замедлитель (замедлитель 7 в соответствии с WO 2019/077050 в виде

20 поликонденсата глиоксиловой кислоты и мочевины или MasterRoc® HCA 10, смесь лимонной кислоты и фосфонобутантрикарбоновой кислоты, доступный от компании Master Builders Solutions Deutschland GmbH), глюконат натрия, Na₂CO₃ и суперпластификатор на основе поликарбоксилата (Master Suna SBS 8000 или Master Glenium ACE 30, оба доступные от компании Master Builders Solutions

25 Deutschland GmbH), в соответствии с Таблицей 2 добавляли к общему количеству воды для затворения, с тем, чтобы получить жидкий водный компонент. Впоследствии, щебень, песок, цементное вяжущее вещество и ангидрит добавляли в смеситель Хобарта объемом 5 л. К нему добавляли жидкий водный компонент, и смесь перемешивали на протяжении 2 мин на уровне 1

30 (107 об/мин), и на протяжении дополнительных 2 мин на уровне 2 (198 об/мин) для получения водного свежесмешанного строительного состава.

Таблица 2 – Смеси строительных растворов

#	Цементное вяжущее вещество	САВ 30 [мас. %]	Соотношение Алюминат / Сульфат	Воду/ Цемент	Замедлитель	Дозировка [мас. %] ^[1]	Na ₂ CO ₃ [мас. %]	Полиол	Дозировка [мас. %]	Диспергирующее вещество	Дозировка [мас. %] ^[1]	Время открытой выдержки [мин]	Прочность на сжатие [МПа]	
													3 ч	24 ч
1*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	конденсат мочевины и глиоксил. кислоты	0,50	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,20	15	10,8	19.7
2*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	конденсат мочевины и глиоксил. кислоты	0,50	0	–	–	Master Suna SBS 8000	0,13	20	0	14.8
3*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	0,50	0	–	–	Master Suna SBS 8000	0,20	< 5	0	0
4*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	1,00	0	–	–	Master Glenium ACE 30	0,30	< 5	0	0
5*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	0,30	0	–	–	Master Glenium ACE 30	0,30	< 5	0	0
6*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	0,10	0	–	–	Master Glenium ACE 30	0,30	< 5	0	0
7*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	конденсат мочевины и глиоксил. кислоты	1,00	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,20	90	10,6	21.9
8	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	1,00	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,15	40	11.7	13.4
9*	Karlstadt CEM I 42,5R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	1,00	0	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,20	< 5	3.3	3.6
10*	Karlstadt CEM I 42,5R	15,0	0,61	0,37	Sokalan PA 15	1,00	0.90	–	–	Master Suna SBS 8000	0,12	30	5.2	8.1

#	Цементное вяжущее вещество	САВ 30 [мас. %]	Соотношение Аллюминат / Сульфат	Воду/ Цемент	Замедлитель	Дозировка [мас. %] ^[1]	Na ₂ CO ₃ [мас. %]	Полиол	Дозировка [мас. %]	Диспергирующее вещество	Дозировка [мас. %] ^[1]	Время открытой выдерж-	Прочность на сжатие [МПа]	
11*	Karlstadt CEM I 42,5 R	0	2,02	0,37	конденсат мочевины и глиоксил. кислоты	0,50	0	–		Master Suna SBS 8000	0,13	30	0	24.0
12*	Karlstadt CEM I 42,5 R	0	2,02	0,37	Sokalan PA 15	0,50	0	–		Master Suna SBS 8000	0,20	< 5	0	0
13*	Karlstadt CEM I 42,5 R	5,0 Полуидрат	1.19	0,37	конденсат мочевины и глиоксил. кислоты	0,30	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,15	70	13,0	19.8
					Глюконат натрия	0,10								
14	Karlstadt CEM I 42,5 R	5,0 Полуидрат	1.19	0,37	Sokalan PA 15	0,20	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,11	80	13.2	25.9
					Глюконат натрия	0,10								
15	Karlstadt CEM I 42,5 R	5,0 Полуидрат	1.19	0,37	Sokalan PA 20	0,20	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,12	80	11,0	24.6
					Глюконат натрия	0,10								
16	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	MasterRoc® HCA 10	0,50	0.90	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,26	20	15.5	15.4
17	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	MasterRoc® HCA 10	0,50	0.90	Сахароза	0,30	Master Suna SBS 8000	0,26	50	10,4	н.о. ^[2]
18*	Karlstadt CEM I 42,5 R	15,0	0,61	0,37	–	0	0.9	Глицерин	0,30	Master Suna SBS 8000	0,26	< 5	10,4	н.о.
19*	Mergelstetten CEM I 42.5 N	10,0	0,76	0,37	мочевину-глиоксиловую кислоту поликонденсат	0,23	0,37	Глицерин	0,31	Master Suna SBS 8000	0,13	60	7.8	31,5

#	Цементное вяжущее вещество	СAB 30 [мас. %]	Соотношение Аллюминат / Сульфат	Воду/ Цемент	Замедлитель	Дозировка [мас. %] ^[1]	Na ₂ CO ₃ [мас. %]	Полиол	Дозировка [мас. %]	Диспергирующее вещество	Дозировка [мас. %] ^[1]	Время открытой выдерж-	Прочность на сжатие [МПа]	
20	Mergelstetten CEM I 42.5 N	10,0	0,76	0,37	Sokalan PA 20	0,23	0,37	Глицерин	0,31	Master Suna SBS 8000	0,09	40	7.1	26.9
21	Mergelstetten CEM I 42.5 N	10,0	0,76	0,37	Sokalan PA 15	0,23	0,37	Глицерин	0,31	Master Suna SBS 8000	0,09	50	7.3	28.1

* сравнительный пример

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] н.о. = не определено

Смеси в соответствии с изобретением демонстрируют быстрое развитие прочности после начала схватывания. Следовательно, время открытой выдержки в значительной степени соответствует времени схватывания.

Очевидно, что источник карбоната и полиол действуют синергетически, что 5
доказывается посредством сравнения примеров с обоими соединения и примерами, в которых отсутствует одно из двух (например, сравнение примеров 8 - 10).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для регулирования схватывания для вяжущих систем, содержащая

5 а) замедлитель, выбранный из

(а-1) полимерных поликарбоновых кислот, выбранных из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их солей, чье
10 миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0 - 17,0 мэкв/г, и имеющих молекулярную массу 25 000 г/моль или менее, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме,

(а-2) фосфоновых кислот и их солей,

15 (а-3) низкомолекулярных поликарбоновых кислот и их солей, и их смесей,

б) по меньшей мере один из

(б-1) источника бората и

(б-2) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из
20 неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ или более, при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, и органических карбонатов, с соотношением массы б) к а) в диапазоне от 0,1 до 10,

в) полиол, имеющий по меньшей мере 3 спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, с соотношением массы в) к а) в диапазоне от 0,2 до 4, и

25 г) диспергирующее вещество.

2. Композиция для регулирования схватывания по пункту 1, которая дополнительно содержит

30 д) со-замедлитель, выбранный из гидроксимонокарбоновых кислот и их солей.

3. Композиция для регулирования схватывания по пункту 1 или 2, причем полимерная поликарбоновая кислота представляет собой гомополимер акриловой кислоты, гомополимер метакриловой кислоты, сополимер акриловой

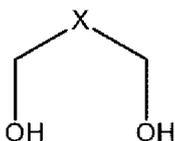
кислоты и малеиновой кислоты, или сополимер метакриловой кислоты и малеиновой кислоты.

4. Композиция для регулирования схватывания по одному из предыдущих пунктов, причем неорганический карбонат выбирают из карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната калия, карбоната лития и карбоната магния; и при этом органический карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната и глицеринкарбоната.

5. Композиция для регулирования схватывания по одному из предыдущих пунктов, причем полиол выбирают из сахарных спиртов, в частности, глицерина, и сахаридов.

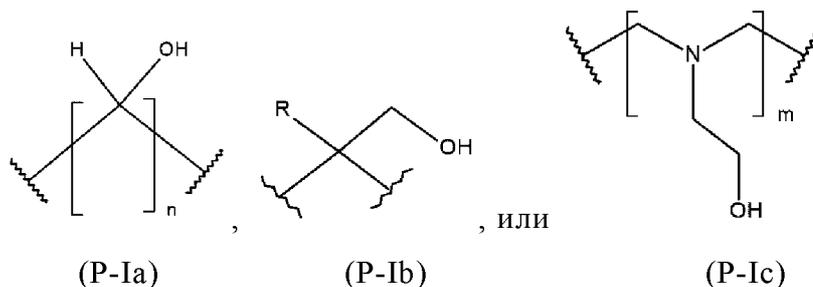
6. Композиция по одному из пунктов 1 - 4, причем полиол, в испытании на осаждение алюмината кальция, в котором испытуемый раствор, полученный посредством того, что к 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас. % добавляют 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного 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.

7. Композиция для регулирования схватывания по пункту 6, 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),

в которой X представляет собой



где

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

5 n представляет собой целое число от 1 до 4,

m представляет собой целое число от 1 до 8.

8. Композиция для регулирования схватывания по одному из

предыдущих пунктов, причем диспергирующее вещество выбирают из группы

10 - 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,

15 - 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 причем 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,

25 - лигносульфонатов,

- сульфонированных кетано-формальдегидных конденсатов,

- сульфонированных нафталино-формальдегидных конденсатов,

- фосфонатсодержащих диспергирующих веществ, при этом

30 предпочтительно фосфонатсодержащие диспергирующие вещества содержат по меньшей мере одно полиалкиленгликолевое звено, и

- их смесей.

9. Строительный состав, содержащий

- 5 I) цементное вяжущее вещество, которое включает в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция,
- II) необязательно, посторонний источник алюмината,
- III) источник сульфата,
- 10 причем 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, на 100 г цементного вяжущего вещества I), и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4 - 2,0,
- 15 причем строительный состав дополнительно содержит
- IV) композицию для регулирования схватывания, содержащую
- IV-а) замедлитель, выбранный из
- (а-1) полимерных поликарбоновых кислот, выбранных из гомополимеров и сополимеров α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот; и сополимеров по меньшей мере одной α,β -этиленненасыщенной карбоновой кислоты и по меньшей
- 20 мере одного мономера, содержащего сульфогруппу; и их солей, чье миллиэквивалентное число карбоксильных групп составляет 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0 - 17,0 мэкв/г, имеющих молекулярную массу в диапазоне от 25 000 г/моль или менее, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в
- 25 ненейтрализованной форме,
- (а-2) фосфоновых кислот и их солей,
- (а-3) низкомолекулярных поликарбоновых кислот и их солей, и их смесей;
- IV-б) по меньшей мере один из
- (б-1) источника бората и
- 30 (б-2) 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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, и органических карбонатов;
- IV-в) полиол, имеющий по меньшей мере 3 спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле; и

IV-г) диспергирующее вещество.

10. Строительный состав по пункту 9, содержащий, из расчета количества цементного вяжущего вещества I)

- 5 - IV-а) в количестве, составляющем 0,1 - 2 мас. %, - IV-б) в количестве, составляющем 0,2 - 1 мас. %, предпочтительно 0,3 - 0,6 мас. %, и - IV-в) в количестве, составляющем 0,2 - 2,5 мас. %.

10 11. Строительный состав по пункту 9 или 10, причем минеральные фазы силиката кальция и минеральные фазы алюмината кальция составляют по меньшей мере 90 мас. % цементного вяжущего вещества I), и минеральные фазы силиката кальция составляют по меньшей мере 60 мас. % цементного вяжущего вещества I).

15

12. Строительный состав по одному из пунктов 9 - 11, причем строительный состав дополнительно содержит

V) по меньшей мере одно из скрытого гидравлического вяжущего вещества, пуццоланового вяжущего вещества и материала наполнителя.

20

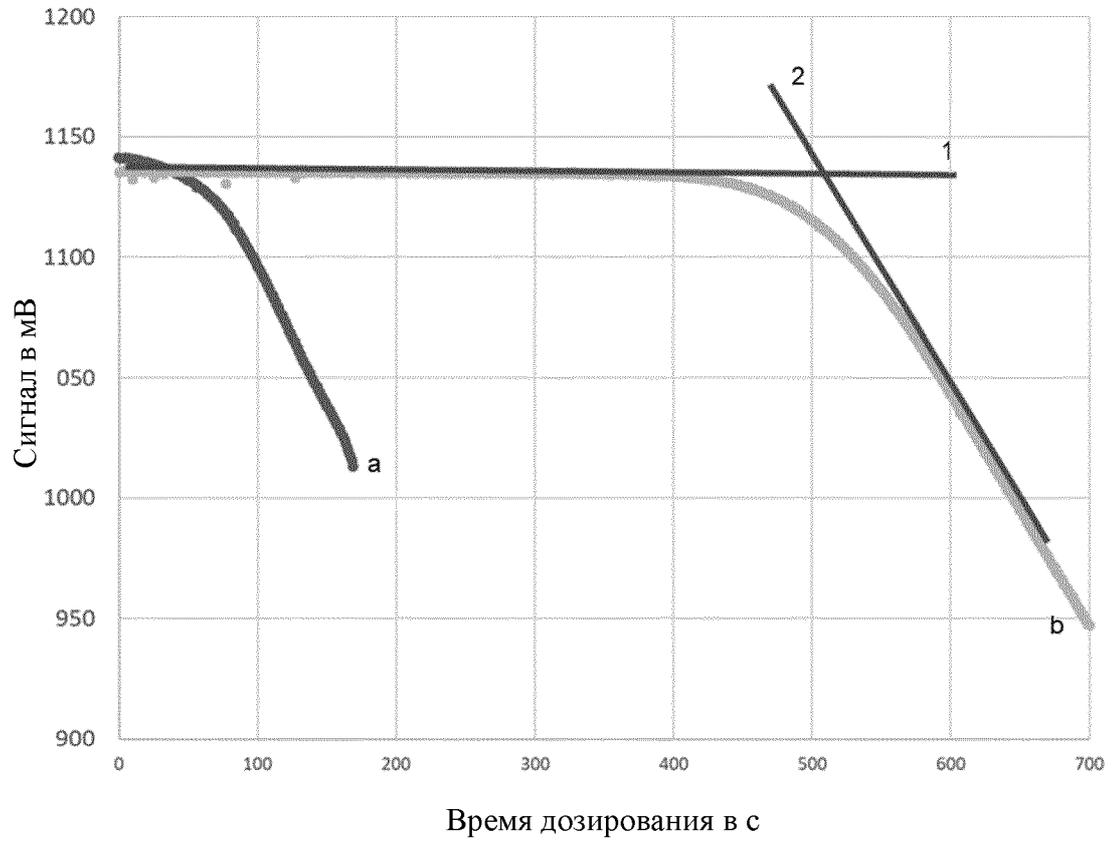
13. Строительный состав по одному из пунктов 9 - 12, причем посторонний источник алюмината II) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия, аморфный гидроксид алюминия; а также содержащих кальций источников алюмината, таких как высокоглиноземистый цемент, сульфоалюминатный цемент или минеральные фазы синтетического алюмината кальция.

25

14. Строительный состав по одному из пунктов 9 - 13, причем источник сульфата III) представляет собой источник сульфата кальция.

30

15. Строительный состав по одному из пунктов 9 - 14, в свежесмешанном виде, причем соотношение воды к цементному вяжущему веществу W) находится в диапазоне от 0,2 до 0,7.



Фиг. 1