

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047238**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.24

(51) Int. Cl. **C04B 28/14 (2006.01)**
C04B 28/16 (2006.01)

(21) Номер заявки
202390656

(22) Дата подачи заявки
2021.08.25

(54) **СТРОИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКОВОГО
КАЛЬЦИНИРОВАННОГО ГЛИНИСТОГО ЦЕМЕНТА (LC3)**

(31) **20192857.9**

(74) Представитель:

(32) **2020.08.26**

**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)**

(33) **EP**

(43) **2023.06.08**

(86) **PCT/EP2021/073436**

(87) **WO 2022/043349 2022.03.03**

(56) **US-A1-2012055376
WO-A1-2012133870
WO-A1-2019077050
WO-A1-2019094060
WO-A1-2014065682
WO-A1-2014032018**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КОНСТРАКШН РИСЕРЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Бандьера Массимо, Швезиг Петер,
Заксенхаузер Бернхард, Дерс
Зебастиан (DE)**

(57) Строительный состав на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента (LC3) содержит а) цементное вяжущее вещество, включающее в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция и имеющее удельную площадь поверхности по Блэйну, составляющую по меньшей мере 3800 см²/г, в количестве, составляющем 180-400 кг/м³ свежесмешанного строительного состава; б) дополнительный вяжущий материал, имеющий Dv90, составляющий менее 200 мкм, в общем количестве, составляющем 50-100 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а), при этом дополнительный вяжущий материал содержит (б-1) кальцинированный глинистый материал и (б-2) порошок карбонатной породы в соотношении массы (б-1) к (б-2) в диапазоне 0,5-2; в) необязательно, посторонний источник алюмината; г) источник сульфата и д) полиол в количестве, составляющем 0,3-2,5 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества а). Состав содержит доступный алюминат, в пересчете на Al(OH)₄⁻, из минеральных фаз алюмината кальция, плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества (а), в общем количестве, составляющем по меньшей мере 0,08 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 180 до менее 220 кг/м³ свежесмешанного состава, по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 220 до менее 280 кг/м³ свежесмешанного состава, и по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) составляет 280 кг/м³ или более свежесмешанного состава; и причем молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4-2,0. Строительный состав дополнительно содержит е) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксильную кислоту, соль глиоксильной кислоты и/или производное глиоксильной кислоты и (II) по меньшей мере один из (II-а) источника бората и (II-б) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более, органических карбонатов и их смесей; и ж) со-замедлитель, выбранный из (ж-1) α-гидроксимоникарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их солей и их смесей. Строительный состав на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента (LC3) представляет собой состав с уменьшенным углеродным следом и демонстрирует высокую раннюю прочность, высокую конечную прочность, достаточное время открытой выдержки и высокую долговечность. Ингредиенты строительного состава широко доступны.

B1**047238****047238****B1**

Настоящее изобретение относится к строительному составу на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента (LC3) и к водному свежесмешанному строительному составу с уменьшенным содержанием воды, предназначенному для применения, например, в качестве сборного железобетона, с высокой ранней прочностью.

Бетон является наиболее широко применяемым конструкционным материалом в мире. При этом бетон является термином, который относится к композиционному материалу вяжущей среды, имеющему частицы или фрагменты заполнителя, включенные в него. В большинстве применяемых в настоящее время строительных бетонов вяжущая среда образуется из смеси гидравлического цемента и воды.

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

Большинство гидравлических цемента, применяемых сегодня, основаны на портландцементе. Портландцемент изготавливается в основном из определенных глинистых минералов, известняка и гипса, во время высокотемпературного процесса, который удаляет диоксид углерода и химически объединяет первоначальные ингредиенты в новые соединения. Поскольку диоксид углерода образуется как в результате самого процесса изготовления цемента, так и в энергетических установках, которые вырабатывают электроэнергию для проведения процесса производства, изготовление цемента в настоящее время является ведущим источником текущих выбросов диоксида углерода в атмосферу.

Так как глобальное потепление и закисление океана становятся все более серьезной проблемой и стремление уменьшить выбросы газообразного диоксида углерода (основная причина глобального потепления) сохраняется, промышленность изготовления цемента будет подвергаться повышенному контролю. Кроме того, цементные заводы производят другие загрязняющие вещества, такие как NO_x , SO_x , VOC, твердые частицы и ртуть. Цементные заводы также производят цементную пыль, которую иногда необходимо засыпать землей, часто на свалках опасных материалов.

Желательным является обеспечить строительный состав с уменьшенным углеродным следом по сравнению с обычными смесями на основе портландцемента, без ущерба для основных свойств, таких как время открытой выдержки, высокая ранняя прочность, высокая конечная прочность, долговечность, и уменьшенная усадка.

US 2012/0055376 A1 относится к цементу, содержащему портландцементный клинкер и дополнительный вяжущий материал. Дополнительный вяжущий материал содержит термически обработанный глинистый материал и карбонатный материал. Указано, что цемент имеет более высокую прочность, чем можно было бы предсказать.

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

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

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

Дополнительное количество воды адсорбируется на вновь развивающихся поверхностях этtringита. В результате, текучесть состава уменьшается.

WO 2019/077050 A1 раскрывает состав для контроля схватывания для вяжущих систем, содержа-

ший а) конденсат амина и глиоксиловой кислоты и б) по меньшей мере один из (I) источника бората и (II) источника карбоната. Указывается, что состав подавляет образование этtringита из алюминатных фаз и ингибирует кристаллизацию этtringита. Ввиду замедляющего действия состава для контроля схватывания дозировка диспергирующего(их) вещества(веществ), необходимых для получения заданной текучести вяжущей системы, может уменьшаться.

Соответственно, настоящее изобретение направлено на обеспечение уменьшенного углеродного следа строительного состава, демонстрирующего высокую раннюю прочность, высокую конечную прочность, достаточное время открытой выдержки и высокую долговечность. При этом ингредиенты строительного состава должны быть широко доступны.

Указанная выше задача решается с помощью строительного состава на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента (LC3), содержащего:

а) цементное вяжущее вещество, включающее в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция и имеющее удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере $3800 \text{ см}^2/\text{г}$, в количестве, составляющем $180\text{-}400 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного строительного состава;

б) дополнительный вяжущий материал, имеющий Dv_{90} , составляющий менее 200 мкм, в общем количестве, составляющем 50-100 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества (а), дополнительный вяжущий материал при этом содержит (б-1) кальцинированный глинистый материал и (б-2) порошок карбонатной породы в соотношении массы (б-1) к (б-2) в диапазоне 0,5-2;

в) необязательно, посторонний источник алюмината;

г) источник сульфата;

д) полиол в количестве, составляющем 0,3-2,5 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а);

причем состав содержит доступный алюминат, в пересчете на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества (а), в общем количестве, составляющем:

по меньшей мере 0,08 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 180 до менее $220 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава;

по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 220 до менее $280 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава; и

по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) составляет 280 кг или более на 1 м^3 свежесмешанного состава,

причем молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4-2,0;

при этом строительный состав дополнительно содержит:

е) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты и (II) по меньшей мере один из (II-а) источника бората и (II-б) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ или более, органических карбонатов и их смесей; и

ж) со-замедлитель, выбранный из (ж-1) α -гидроксимоникарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их соли и их смесей.

Было обнаружено, что если определенные параметры соблюдаются, то часть цементного вяжущего вещества может быть заменена выбранными дополнительными вяжущими материалами (SCM) без ухудшения характеристик. Следовательно, изобретение позволяет обеспечить строительный состав, содержащий уменьшенное количество цементного вяжущего вещества, такого как обычный портландцемент, по сравнению с типичными бетонными смесями. Уменьшение количества цементного вяжущего вещества позволяет уменьшить углеродный след.

Кроме того, было обнаружено, что строительный состав на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента (LC3) обеспечивает свежесмешанный строительный состав с уменьшенным соотношением воды к цементному вяжущему веществу (в/ц) по сравнению с традиционными бетонными смесями на основе портландцемента, сохраняя при этом или даже улучшая удобоукладываемость. Уменьшенное соотношение в/ц обеспечивает более быстрое связывание цементного вяжущего вещества и частиц дополнительного цементного материала. Считается, что составы в соответствии с изобретением имеют плотную микроструктуру. Для образования гидрата силиката кальция доступно меньше воды, что приводит к увеличению ранней прочности и лучшей долговечности, например, устойчивости к замораживанию и оттаиванию, устойчивости к карбонизации, более высокому удельному сопротивлению и устойчивости к сульфатам.

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

Для удобства минералогические фазы в этом документе обозначены соответствующим обозначением цемента. Первичные соединения представлены в обозначении цемента посредством разновидностей

оксидов: С для CaO, М для MgO, S для SiO₂, А для Al₂O₃, \$ для SO₃, F для Fe₂O₃ и Н для H₂O.

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

Соответственно, минеральные фазы силиката кальция выбирают из C3S (алит) и C2S (белит). Минеральные фазы силиката кальция, как правило, обеспечивают характеристики 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 (а) представляет собой портландцемент, в частности обычный портландцемент (ОПЦ). Термин "портландцемент" обозначает любую цементную смесь, содержащую портландцементный клинкер, в частности СЕМ I в соответствии со 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.%).

Цементное вяжущее вещество строительного состава имеет удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере 3800 см²/г, предпочтительно по меньшей мере 4500 см²/г, наиболее предпочтительно по меньшей мере 5000 см²/г. Удельную площадь поверхности по Блейну применяют в качестве параметра тонкости помола. Более тонкий помол обеспечивает более высокую реакционную способность. Удельную площадь поверхности по Блейну можно определить в соответствии с DIN EN 196-6.

Как правило, количество цементного вяжущего вещества (а) в строительном составе находится в диапазоне от 8 до 20 мас.%, предпочтительно 10-18 мас.%, из расчета содержания твердых веществ строительного состава.

В соответствии с изобретением строительный состав содержит доступный алюминат, в пересчете на Al(OH)₄⁻, из минеральных фаз алюмината кальция, которые содержатся в цементном вяжущем веществе (а), плюс необязательный посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества (а), в общем количестве, составляющем:

по меньшей мере 0,08 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 180 до менее 220 кг/м³ свежесмешанного состава;

по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 220 до менее 280 кг/м³ свежесмешанного состава; и

по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) составляет 280 кг или более на 1 м³ свежесмешанного состава.

Настоящие изобретатели обнаружили, что уменьшение пропорции цементного вяжущего вещества (а) без ущерба желательных свойств возможно только посредством поддержания количества доступного алюмината в пределах указанных выше диапазонов. Таким образом, чем ниже пропорция цементного вяжущего вещества (а), тем выше требуемое количество доступного алюмината.

Как правило, строительный состав содержит 0,2 моль или менее всего доступного алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества (а).

Было обнаружено, что строительные составы, содержащие доступный алюминат в указанных выше минимальных количествах, демонстрируют оптимальные характеристики, касающиеся времени открытой выдержки до схватывания и развития ранней прочности. С другой стороны, если цементное вяжущее вещество содержит более 0,2 моль всего доступного алюмината на 100 г цементного вяжущего вещества (а), то время открытой выдержки может быть короче, так как развитие ранней прочности может быть очень быстрым.

Обычно, приблизительные пропорции основных минералов в портландцементе рассчитывают с помощью формулы Бога (для расчета минералогического состава клинкера), которая, в свою очередь, основан на элементном составе клинкера, определенном, например, с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Такие способы обеспечивают оксидный состав элементов. Это означает, что количество Al указывается как Al₂O₃. Было обнаружено, что цементы с явно одинаковым содержанием Al₂O₃ 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. В образовании этtringита участвуют только Al-содержащие минеральные фазы с достаточной растворимостью в водной среде цементной пасты. 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 доступного алюмината.

Следовательно, изобретение основано на доступном алюминате, в пересчете на Al(OH)₄⁻. "Доступ-

ный алюминат" представляет собой значение, которое охватывает минеральные фазы и Al-содержащие соединения, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ в щелочных водных средах. Фазы алюмината кальция, такие как C3A ($Ca_3Al_2O_6$), растворяются в щелочной водной среде, в результате чего получают $Al(OH)_4^-$ и Ca^{2+} ионы. Для целей этого изобретения, концентрация минеральных фаз и Al-содержащих соединений, которые способны образовывать $Al(OH)_4^-$ представляется в виде моль $Al(OH)_4^-$ на 100 г цементного вяжущего вещества (а).

Считается, что обычные минеральные фазы алюмината кальция - в отличие от кристаллических оксидов алюминия - являются источниками доступного алюмината. Соответственно, количество доступного алюмината в данном цементном вяжущем веществе можно определить методами, которые позволяют различать минеральные фазы, составляющие 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 щелочных водных средах, представляют собой алюминат трикальция (C3A), алюминат монокальция (CA), майенит (C12A7), гроссит (CA2), Q-фазу (C20A13M3S3) или четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF). С практической точки зрения, если цементное вяжущее вещество (а) 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 в соответствии с элементным составом цементного вяжущего вещества (а), 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 выбранные цементные вяжущие вещества, содержащие достаточные количества доступного алюмината из минеральных фаз алюмината кальция, как определено, например, с помощью XRD анализа, с тем, чтобы соответствовать количествам, указанным выше.

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

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

Полезные соли алюминия(III) представляют собой соли алюминия(III), которые легко образуют $Al(OH)_4^-$ в щелочной водной среде. Подходящие соли алюминия(III) включают, но не ограничиваются ими, галогениды алюминия, такие как хлорид алюминия(III), и их соответствующие гидраты, аморфные оксиды алюминия, гидроксиды алюминия или их смешанные формы, сульфаты алюминия или содержащие сульфата 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 оксигидраты алюминия M(II), например гидрогранат. Гидроксиды алюминия(III) могут быть кристаллическими или аморфными. Предпочтительно применяют аморфный гидроксид алюминия.

Цемент с высоким содержанием алюмината означает цемент, содержащий высокую концентрацию фаз алюмината кальция, например по меньшей мере 30 мас.%. Если точнее, указанная минералогическая фаза алюминатного типа содержит алюминат трикальция (C3A), алюминат монокальция (CA), майенит (C12A7), четырехкальциевый алюмоферрит (C4AF), или комбинацию нескольких из указанных фаз.

Сульфоалюминатный цемент имеет содержание ялимита (химическая формула $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ или C4A3\$ в обозначении цемента), обычно составляющее более 15 мас.%.

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

Строительный состав содержит дополнительный вяжущий материал (б), имеющий D_{v90} , составляющий менее 200 мкм, предпочтительно менее 150 мкм, более предпочтительно менее 70 мкм или менее 50 мкм.

D_{v90} (по объему) соответствует 90 перцентилу распределения размеров частиц, это означает, что 90% частиц имеют размер D_{v90} или меньше и 10% имеют размер больше чем D_{v90} . Как правило, D_{v90} и другие значения такого же типа являются характеристикой гранулометрического профиля (распределение по объему) совокупности частиц или зерен. Соответствие требованию, чтобы 90% частиц имели размер, составляющий 200 мкм или менее, обеспечивается, если по меньшей мере 90% по объему частиц проходит через сито, имеющее размер ячеек, составляющий 200 мкм. В качестве альтернативы, D_{v90} может рассчитываться на основе распределения размеров частиц, установленному с помощью статической лазерной дифракции с использованием Malvern Mastersizer 2000.

Распределение размеров частиц влияет на плотность упаковки, которая, в свою очередь, влияет на потребность в воде и на механические свойства строительного состава. Плотность упаковки строительного состава и, в частности, дополнительного вяжущего материала должна быть как можно выше для улучшения удобоукладываемости и уменьшения потребности в воде. Как правило, размер зерен дополнительного вяжущего материала (б) варьируется от 50 нм до 1 мм.

Дополнительный вяжущий материал содержит кальцинированный глинистый материал (б-1) и порошок карбонатной породы (б-2) в соотношении массы (б-1) к (б-2) в диапазоне от 0,5 до 2, предпочтительно от 1,8 до 2.

Кальцинированные глинистые материалы получают посредством термической обработки глин, содержащих филлоиликаты, т.е. слоистые силикаты. Филлоиликаты включают 1:1 и/или 2:1 слоистые (природные) глины или их смеси, содержащие ди- и/или триоктаэдрические слои или их смеси, и зарядом слоя, равным 0, например, каолинит, до отрицательного заряда слоя, равного 1, например, слюда, или их смеси. Термическая обработка глины преобразует глинистые минералы посредством дегидроксилирования с выделением воды. Например, каолинит может быть термически обработан до получения метакаолина ($Al_2Si_2O_7$). Полученный кальцинированный глинистый материал представляет собой пуццолан природного происхождения. Глины, получаемые из природных месторождений, для приготовления кальцинированных глин, могут различаться по составу и кристаллической структуре в широком диапазоне. Для целей настоящего изобретения кальцинированная глина представляет собой любой материал, полученный посредством термической обработки глины, что обеспечивает пуццолановую реакционную способность. Поскольку состав, кристаллическая структура, тонкость помола и условия термической обработки, такие как температура и время применения тепла, могут сильно различаться, следовательно, реакционная способность кальцинированных глин также может сильно отличаться.

Пуццолановая реакционная способность вторичного вяжущего материала, включая кальцинированные глины, может быть установлена, например, с помощью "теста Шапеля" (NF P 18-513). Тест основан на реакции $Ca(OH)_2$ с кремнийсодержащими или алюмосиликатными материалами, присутствующими в пуццоланах. Суспензию пуццолана и $Ca(OH)_2$ подвергают реакции при температуре 90°C в течение 16 ч. Количество израсходованного $Ca(OH)_2$ рассчитывается по разнице между добавленной и оставшейся известью. Полезные кальцинированные глины имеют потребление $Ca(OH)_2$, составляющее по меньшей мере 200 мг на 1 г материала кальцинированной глины, предпочтительно по меньшей мере 660 мг на 1 г, более предпочтительно по меньшей мере 1000 мг на 1 г.

Другой подход для количественной оценки пуццолановой реакционной способности дополнительного вяжущего материала, включающего кальцинированные глины, включает calorиметрический анализ смешанных цементов; смотри Development of a New Rapid, Relevant and Reliable (R3) Testing Method to Evaluate the Pozzolanic Reactivity of Calcined Clays, Rilem Bookseries, 2015, DOI: 10,1007/978-94-017-9939-3_67. Цементную модельную пасту получают посредством смешивания 11,11 г дополнительного вяжущего материала (SCM), 33,33 г портландита, 60 г деионизированной воды, 0,24 г гидроксида калия, 1,20 г сульфата калия и 5,56 г кальцита. Выделение тепла регистрируют на протяжении 7 дней. Суммарное тепло ("тепло") рассчитывается через 1,2 ч после начала calorиметрического испытание и далее. Общее выделение тепла (" $H_{rescaled}$ ") указывается в Дж/(г SCM) следующим образом:

$$H_{rescaled} = \frac{\text{Тепло}}{(m_p \times 0,0997)},$$

причем Тепло является суммарным теплом в Джоулях и m_p представляет собой массу цементной модельной пасты в граммах.

Полезные кальцинированные глинистые материалы демонстрируют общее выделение тепла во время испытания на пуццолановую реакционную способность, которое составляет 100-600 Дж/г, в частности 150-400 Дж/г.

Применение кальцинированных глинистых материалов в качестве частичной замены портландцемента позволяет сократить выбросы CO_2 , сохраняя ту же прочность бетона, достигаемую посредством обычных портландцементов. При этом метакаолин и другие алюмосиликаты, встречающиеся в кальци-

нированной глине, имеют только ограниченную растворимость в щелочной водной среде и, кроме того, растворяются лишь очень медленно. Следует ожидать гораздо более медленного кинетического оборота, которому требуются дни, или даже недели, для достижения своего максимума. Таким образом, кальцинированные глины будут способствовать повышению общих физических характеристик и/или долговечности LC3-бетона только после длительных периодов времени. Кальцинированные глины, в отличие от обычного поргланцемента, не вносят значительного вклада в развитие ранней прочности в течение первых нескольких часов после смешивания. Следовательно, для целей изобретения кальцинированные глинистые материалы не считаются источником доступного алюмината.

Было обнаружено, что подходящие глинистые материалы относятся к группе каолинов, таких как каолинит, дикит, накрит или галлуазит. Приемлемую прочность также можно получить в результате применения глин смектитовой группы, включая диоктаэдрические смектиты, такие как монтмориллонит и нонтронит, и триоктаэдрические смектиты, такие как сапонит, или вермикулит, и их смесей. Это открывает возможность применения глин, которые гораздо более доступны, чем каолин.

В одном варианте осуществления кальцинированный глинистый материал представляет собой материал, полученный посредством термической обработки глины при температуре 400-900°C, предпочтительно 500-900°C, более предпочтительно 500-750°C. Кальцинированный глинистый материал предпочтительно представляет собой материал, полученный посредством термической обработки глины по сути при отсутствии известняка.

Дополнительный вяжущий материал (б) дополнительно содержит порошок карбонатной породы (б-2). Порошки карбонатной породы состоят из мелко измельченной карбонатной породы и при этом широко доступны. Их применение не вносит значительного вклада в углеродный след. Полезные примеры включают известняк, такой как молотый известняк или осажденный известняк, доломит и их смеси. Предпочтительно порошок карбонатной породы (б-2) содержит по меньшей мере 90 мас.% известняка.

Предпочтительно дополнительный вяжущий материал (б) состоит преимущественно из кальцинированного глинистого материала (б-1) и порошка карбонатной породы (б-2), в частности, известняка. Например, кальцинированный глинистый материал (б-1) и порошок карбонатной породы (б-2) вместе составляют по меньшей мере 80 мас.%, в частности, по меньшей мере 90 мас.% дополнительного вяжущего материала (б). В других вариантах осуществления, дополнительный вяжущий материал (б) содержит дополнительные материалы, такие как активируемые щелочью вяжущие вещества, другие, чем кальцинированные глины, и/или порошок силикатной породы.

Термин "активируемое щелочью вяжущее вещество" предназначен для обозначения материалов, которые в водной щелочной среде затвердевают подобно цементу. Термин охватывает материалы, которые обычно называются "скрытыми гидравлическими вяжущими веществами" и "пуццолановыми вяжущими веществами".

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

Шлак может быть либо промышленным шлаком, т.е. отходами из промышленных 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. 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 зависят от происхождения и способа обработки, и в данном случае тонкость помола влияет на реакционную способность.

Однако, для целей настоящего изобретения, выражение "доменный шлак" охватывает материалы, полученные в результате всех упомянутых уровней обработки, помола, и качества (т.е. BFS, GBFS и GGBFS). Доменный шлак, как правило, содержит от 30 до 45% по массе CaO, примерно 4-17 % по массе MgO, примерно 30-45% по массе SiO_2 и примерно 5-15% по массе Al_2O_3 , обычно примерно 40% по массе CaO, примерно 10% по массе MgO, примерно 35% по массе SiO_2 и примерно 12% по массе Al_2O_3 .

Электротермический фосфористый шлак является отходом 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 Al₂O₃, а также фторид и фосфат. Шлаки от производства стали являются отходами различных процессов 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 составляет по меньшей мере 80% по массе, предпочтительно по меньшей мере 90% по массе. Осажденные кремнеземы получают в промышленном масштабе в результате процессов осаждения, начиная из жидкого стекла. Осажденный кремнезем в результате некоторых процессов производства также называют силикагелем.

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

Микрокремнезем является побочным продуктом производства кремния или производства ферросилиция и также состоит в основном из порошка аморфного SiO₂. Диаметры частиц имеют порядок значений, составляющий 0,1 мкм. Удельная площадь поверхности имеет порядок значений, составляющий от 15 до 30 м²·г⁻¹.

Летучую золу, среди прочего, получают во время сжигания угля на электростанциях. Летучая зола класса C (летучая зола бурого угля), в соответствии с WO 08/12438, содержит примерно 10% по массе CaO, 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 CaO.

Порошки силикатной породы состоят из мелко измельченной силикатной породы и широко доступны. Их применение не вносит значительного вклада в углеродный след. Примеры порошка силикатной породы включают порошок базальта и кварца.

В одном варианте осуществления дополнительный вяжущий материал (б) дополнительно содержит неорганический пигмент. Подходящие неорганические пигменты включают оксиды железа, диоксид титана, кобальт-хром-алюминиевые шпинели и оксиды хрома(III), такие как хромовый зеленый. Предпочтительно неорганические пигменты составляют не более 5 мас.%, предпочтительно не более 3 мас.%, всего цементного вяжущего вещества (а) и дополнительного вяжущего материала (б).

Строительный состав содержит источник сульфата (г). 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 ммоль/л при температуре 30°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 из доступного алюмината образовалась максимально возможная доля этtringита.

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

Как правило, посторонний источник сульфата может быть источником сульфата кальция, предпочтительно выбранного из дигидрата сульфата кальция, ангидрита, α- и β-полугидрата, т.е. α-бассанита и β-бассанита или их смесей. Предпочтительно источник сульфата кальция представляет собой α-бассанит и/или β-бассанит. Другие источники сульфата являются сульфатами щелочных металлов, такие как сульфат калия или сульфат натрия.

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

Предпочтительно источник сульфата (г) является источником сульфата кальция. Источник сульфата кальция, как правило, включают в количестве, составляющем 3-20 мас.%, предпочтительно 10-15 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

В соответствии с изобретением строительный состав содержит регулятор образования этtringита (е). Регулятор образования этtringита содержит (I) глиоксиловую кислоту, соль глиоксиловой кислоты и/или производное глиоксиловой кислоты и (II) по меньшей мере один из (II-а) источника

бората и (II-б) источника карбоната. Источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л⁻¹ или более, органических карбонатов и их смесей.

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

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

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

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

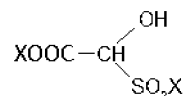
В одном варианте осуществления полимер глиоксильной кислоты представляет собой конденсат амина и глиоксильной кислоты. Термин "конденсат амина и глиоксильной кислоты" предназначен для обозначения конденсата глиоксильной кислоты с соединением, содержащим amino- или амидогруппы, вступающие в реакцию с альдегидами. Примеры соединений, содержащих вступающие в реакцию с альдегидами amino- или амидогруппы, включают мочевины, тиомочевины, меламин, гуанидин, ацетогуанидин, бензогуанидин и другие ацилгуанидины и полиакриламид.

Предпочтительно конденсат амина и глиоксильной кислоты представляет собой конденсат меламин и глиоксильной кислоты, конденсат мочевины и глиоксильной кислоты, конденсат меламин, мочевины и глиоксильной кислоты и/или конденсат полиакриламида и глиоксильной кислоты. Конденсаты мочевины и глиоксильной кислоты являются особенно предпочтительными. Полезные конденсаты амина и глиоксильной кислоты и их получение описаны в WO 2019/077050 и включены в этот документ посредством ссылки.

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

Как правило, конденсаты амина и глиоксильной кислоты имеют молекулярные массы в диапазоне от 500 до 25 000 г/моль, предпочтительно 1000-10000 г/моль, особенно предпочтительно 1000-5000 г/моль.

Полезный аддукт глиоксильной кислоты представляет собой аддукт бисульфита глиоксильной кислоты формулы



в которой X, независимо друг от друга, выбирают из H или катиона, эквивалентного Cat_n, причем Cat представляет собой катион, специально не ограниченный, но предпочтительно выбранный из катиона щелочного металла, щелочноземельного металла, цинка, железа, аммония, или фосфония, или их смесей, и представляет собой 1/n, где n представляет валентность катиона.

При этом аддукт бисульфита глиоксильной кислоты может быть получен, как описано в WO 2017/212045.

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

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

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

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

Источник карбоната может быть неорганическим карбонатом, имеющим растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ или более, при температуре 25°C . Растворимость в воде неорганического карбоната целесообразно определять в воде с начальным значением pH, равным 7. Понятно, что значение pH на пределе растворимости выше, чем начальное значение pH.

В предпочтительном варианте осуществления, регулятор образования этtringита содержит (II-б) источник карбоната. Присутствие источника карбоната обеспечивает то, что вода для затворения изначально имеет высокую концентрацию карбонат-ионов. Считается, что карбонат-ионы адсорбируют на поверхностях минеральной фазы наряду с глиоксиловой кислотой, солями глиоксиловой кислоты и производными глиоксиловой кислоты. Последние также частично остаются в поровом растворе и изначально предотвращают образование этtringита.

Предпочтительно (II-б) источник карбоната присутствует в количестве, составляющем $0,3\text{-}1 \text{ мас.}\%$, предпочтительно $0,3\text{-}0,5 \text{ мас.}\%$, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

Источник карбоната может быть неорганическим карбонатом, имеющим растворимость в воде, составляющую $0,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ или более. "Неорганический карбонат" предназначен для обозначения соли угольной кислоты, т.е. соли, которая характеризуется присутствием карбонат-иона (CO_3^{2-}) и/или иона гидрокарбоната (HCO_3^-).

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

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

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

В соответствии с изобретением строительный состав содержит полиол (д) в количестве, составляющем $0,3\text{-}2,5 \text{ мас.}\%$, предпочтительно $1,5\text{-}2,5 \text{ мас.}\%$, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

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

"Полиол" предназначен для обозначения соединения, имеющего по меньшей мере две спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, например 3, 4, 5 или 6 спиртовых гидроксильных групп. Полиолы, имеющие соседние гидроксильные группы, являются предпочтительными. Полиолы, имеющие по меньшей мере три гидроксильные группы, последовательно связанные с тремя атомами углерода, являются наиболее предпочтительными.

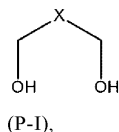
Способность полиола хелатировать ионы кальция и, таким образом, стабилизировать кальций в растворе можно оценивать посредством испытания на осаждение алюмината кальция. В одном варианте осуществления полиол, в испытании на осаждение алюмината кальция, в котором испытуемый раствор, полученный посредством того, что к 400 мл водного раствора полиола с концентрацией $1 \text{ мас.}\%$ добавляют 20 мл водного раствора NaOH с 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°C , ингибирует осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

Испытание выявляет осаждение алюмината кальция по помутнению. Изначально испытуемый раствор является прозрачным раствором. Прозрачный испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl_2 с постоянной скоростью дозирования, 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. Конечная точка титрования, выраженная как максимальная концентрация кальция (в виде Ca^{2+}), до начала помутнения может рассчитываться по времени, прошедшему до точки начала.

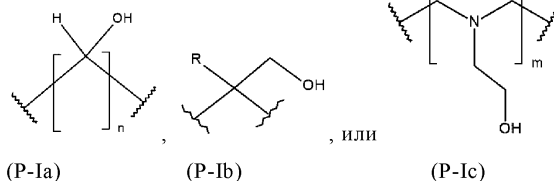
В предпочтительном варианте осуществления полиол (д) выбирают из соединений, состоящих только из углерода, водорода, и кислорода и не содержащих карбоксильной группы (COOH) в своей

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)



в которой X представляет собой



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.

В одном варианте осуществления полиол (д) выбирают из сахаридов. Полезные сахара 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. Моносахаридов и дисахариды, в частности сахароза, являются особенно предпочтительными.

В другом предпочтительном варианте осуществления полиол (д) 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 ($-\text{C}=\text{C}(\text{OH})-$).

Соединения формулы (P-I), где X представляет собой (P-Ia), как правило, называют сахарными спиртами. Сахарные спирты являются органическими соединениями, обычно получаемыми из сахаров, содержащими одну гидроксильную группу ($-\text{OH}$), присоединенную к каждому атому углерода. Полезные сахарные спирты представляют собой маннитол, сорбитол, ксилитол, арабитол, эритритол и глицерин. Среди указанного глицерин является особенно предпочтительным. Предусматривается, что карбонаты многоатомных спиртов, такие как глицеринкарбонат, могут действовать в качестве источника полиола.

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

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

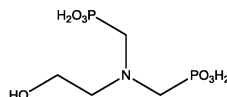
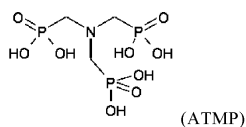
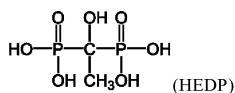
Димеры или тримеры обозначают соединения, в которых две или три молекулы общей формулы (P-I) связаны посредством мостика простого эфира и которые формально получают в результате реакции конденсации, с удалением одной или двух молекул воды. Примеры димеров и тримеров соединений формулы (P-I) включают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

В соответствии с изобретением строительный состав содержит со-замедлитель (ж), выбранный из (ж-1) α -гидроксимonoкарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислоты и их солей и их смесей. В особенно предпочтительном варианте осуществления со-замедлитель (ж) содержит (ж-1) α -гидроксимonoкарбоновые кислоты и/или их соли.

Предпочтительно со-замедлитель (ж) присутствует в общем количестве, составляющем 0,05-1 мас.%, предпочтительно 0,05-0,2 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

Подходящие α -гидроксимonoкарбоновые кислоты или их соли (ж-1) включают гликолевую кислоту, глюконовую кислоту и их соли и их смеси. Глюконат натрия является особенно предпочтительным.

Подходящими фосфоновыми кислотами и их солями (ж-2), в частности, являются полифосфоновые кислоты и их соли, при этом включают 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновую кислоту (HEDP), аминоктрис-(метилефосфоновую кислоту) (ATMP) или [[(2-гидроксиэтил)имино]-бис-(метилефосфоновую кислоту) и их соли и их смеси. Соответствующие химические формулы предпочтительных ди- или трифосфонатов приведены далее:



[[2-(Гидроксиэтил)имино]-бис-(метилен)]-бис-фосфовая кислота

Подходящие поликарбоновые кислоты и их соли (ж-3) включают фосфоалкилкарбоновые кислоты, аминокарбоновые кислоты, полимерные карбоновые кислоты, и их соли, и их смеси.

Под термином "поликарбоновая кислота", как его используют в этом документе, обозначают соединение или полимер, имеющий две или несколько карбоксильные группы на молекулу.

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

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

Подходящие аминокарбоновые кислоты включают этилендиаминтетрауксусную кислоту или нитрилтриуксусную кислоту.

Подходящие полимерные карбоновые кислоты включают гомополимеры акриловой кислоты, гомополимеры метакриловой кислоты, полималеиновую кислоту, сополимеры, такие как сополимер этилена/акриловой кислоты и сополимер этилена/метакриловой кислоты; сополимеры акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты с мономерами, содержащими сульфо- или сульфонатные группы. В одном варианте осуществления мономеры, содержащие сульфо- или сульфонатные группы, выбирают из группы винилсульфоновой кислоты, (мет)аллилсульфоновой кислоты, 4-винилфенилсульфоновой кислоты или 2-акриламидо-2-метилпропилсульфоновой кислоты (ATBS), ATBS при этом является особенно предпочтительным. Является возможным, чтобы в сополимерах содержался еще один из упомянутых выше мономеров, содержащих сульфо- или сульфонатные группы.

Как правило, молекулярная масса полимерных карбоновых кислот находится в диапазоне от 1000 до 30000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 10000 г/моль. Молекулярную массу устанавливают с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ), как указано подробно в экспериментальной части.

Соответственно, полимерная карбоновая кислота или ее соль имеет миллиэквивалентное число карбоксильных групп, составляющее 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0-17,0 мэкв/г, более предпочтительно 5,0-17,0 мэкв/г, наиболее предпочтительно 5,0-14,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в нейтральной форме.

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

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

Примеры полезных диспергирующих веществ включают:

гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров,

неионные гребенчатые полимеры, имеющие углеродсодержащую основную цепь, к которой при-

соединены боковые гидролизуемые группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы,

коллоидно-дисперсные препараты катионов поливалентных металлов, такие как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерное диспергирующее вещество, 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,

сульфонируемые меламино-формальдегидные конденсаты,

лигносульфонаты,

сульфонируемые кетоно-формальдегидные конденсаты,

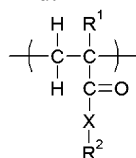
сульфонируемые нафталино-формальдегидные конденсаты,

фосфонатсодержащие диспергирующие вещества, фосфатсодержащие диспергирующие вещества, и их смеси.

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

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



Ia,

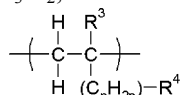
где R^1 представляет собой H, C_1 - C_4 -алкил, CH_2COOH или $CH_2CO-X-R^{3A}$, предпочтительно H или метил;

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

R^2 представляет собой OM, PO_3M_2 или $O-PO_3M_2$;

при условии, что X представляет собой химическую связь, если R^2 представляет собой OM;

R^{3A} представляет собой PO_3M_2 или $O-PO_3M_2$;

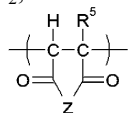


Ib,

где 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 $O-PO_3M_2$;

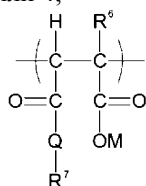


Ic,

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

Z представляет собой O или NR^7 ;

R^7 представляет собой H, $(C_{n1}H_{2n1})-OH$, $(C_{n1}H_{2n1})-PO_3M_2$, $(C_{n1}H_{2n1})-OPO_3M_2$, $(C_6H_4)-PO_3M_2$ или $(C_6H_4)-OPO_3M_2$, $n1$ представляет собой 1, 2, 3 или 4;



Id,

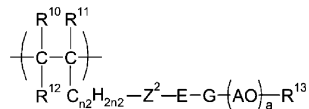
где R^6 представляет собой H или C_1 - C_4 -алкил, предпочтительно H;

Q представляет собой NR^7 или O;

R^7 представляет собой H, $(C_{n1}H_{2n1})$ -OH, $(C_{n1}H_{2n1})$ - PO_3M_2 , $(C_{n1}H_{2n1})$ - OPO_3M_2 , (C_6H_4) - PO_3M_2 или (C_6H_4) - OPO_3M_2 , n_1 представляет собой 1, 2, 3 или 4;

причем каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

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



IIa,

где 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

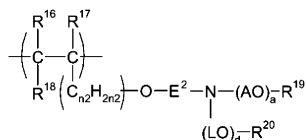
E и G вместе представляют собой химическую связь;

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

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;



IIb,

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

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

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

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

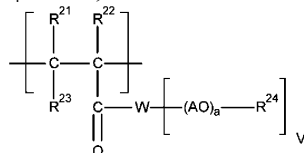
L представляет собой C_2 - C_5 -алкилен или $CH_2CH(C_6H_5)$, предпочтительно C_2 - C_3 -алкилен;

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;

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



IIc,

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

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

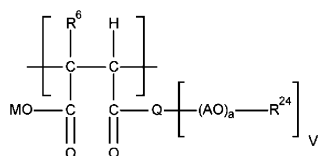
V представляет собой 1, если $W=O$ или NR^{25} , и представляет собой 2, если $W=N$;

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

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;



IIд,

где R⁶ представляет собой H или C₁-C₄-алкил, предпочтительно H;

Q представляет собой NR¹⁰, N или O;

V представляет собой 1, если Q = O или NR¹⁰, и представляет собой 2, если Q = N;

R¹⁰ представляет собой H или C₁-C₄-алкил;

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

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

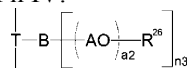
причем каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

Молярное соотношение структурных звеньев (I) к структурным звеньям (II) варьируется от 1:3 до примерно 10:1, предпочтительно 1:1 - 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 веществ, например, описано в EP 0894811, EP 1851256, EP 2463314 и EP 0753488.

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

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

Дополнительный класс подходящих гребенчатых полимеров, имеющих углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые сцепляющиеся с цементом группы и боковые цепи простых полиэфиров, содержат структурные звенья III и IV:



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;

n₃ представляет собой 1 или 2;

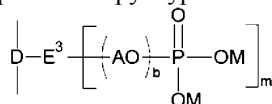
B представляет собой N, NH или O при условии, что n₃ представляет собой 2, если B представляет собой N, и n₃ представляет собой 1, если B представляет собой NH или O;

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

a₂ представляет собой целое число от 1 до 300;

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

причем структурное звено IV выбирают из структурных звеньев IVa и IVb:



IVa,

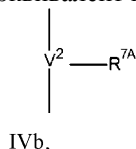
где D представляет собой фенил, нафтил или гетероарил, имеющий 5-10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

E³ представляет собой N, NH или O при условии, что m представляет собой 2, если E³ представляет собой N, и m представляет собой 1, если E³ представляет собой NH или O;

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

b представляет собой целое число от 0 до 300;

M независимо представляет собой H или эквивалент катиона;



где V представляет собой фенил или нафтил, и необязательно замещен одним или двумя радикалами, выбранными из R⁸, OH, OR⁸, (CO)R⁸, COOM, COOR⁸, SO₃R⁸ и NO₂;

R^{7A} представляет собой COOM, OCH₂COOM, SO₃M или OPO₃M₂;

M представляет собой H или эквивалент катиона;

R⁸ представляет собой C₁-C₄-алкил, фенил, нафтил, фенил-C₁-C₄-алкил или C₁-C₄-алкилфенил.

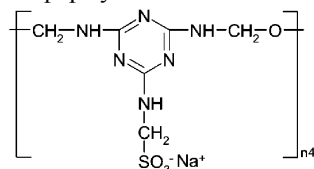
Полимеры, содержащие структурные звенья III и IV, можно получить посредством поликонденсации ароматического или гетероароматического соединения, имеющего полиоксиалкиленовую группу, присоединенную к ароматическому или гетероароматическому ядру, ароматического соединения, имеющего карбоксильный, сульфоновый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

В одном варианте осуществления диспергирующее вещество представляет собой неионный гребенчатый полимер, имеющий углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые гидролизующие группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизующие группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы. Для удобства, структурное звено, содержащее боковую цепь простого полиэфира, представляет собой структурное звено из общих формул IIa-IIc и/или IId, которые обсуждались выше. Структурное звено, имеющее боковые гидролизующие группы, предпочтительно получают из мономеров сложных эфиров акриловой кислоты, более предпочтительно из сложных гидроксиалкиловых моноэфиров акриловой кислоты и/или сложных гидроксиалкиловых диэфиров, наиболее предпочтительно гидроксипропилакрилата и/или гидроксиэтилакрилата. Функциональная группа сложного эфира будет гидролизоваться до (депротонированных) групп кислот при воздействии воды в предпочтительно щелочном pH, что обеспечивается посредством смешивания цементного вяжущего вещества с водой, и затем полученные в результате функциональные группы кислоты будут образовывать комплексы с цементным компонентом.

В одном варианте осуществления диспергирующее вещество выбирают из коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, таких как Al³⁺, Fe³⁺ или Fe²⁺, и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или аниогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров. Катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катиона, из расчета суммы анионных и аниогенных групп полимерного диспергирующего вещества. Такие диспергирующие вещества более подробно описаны в WO 2014/013077 A1, которая включена в это описание посредством ссылки.

Подходящими сульфонированными меламино-формальдегидными конденсатами являются те, которые часто применяют в качестве пластифицирующих добавок для гидравлических вяжущих веществ (которые также называют MFS смолами). Сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты и их изготовление, например, описаны в CA 2172004 A1, DE 4411797 A1, US 4430469, US 6555683 и CN 686186, а также в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. A2, с. 131, и в Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2-е изд., с. 411, 412.

Предпочтительные сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты охватывают (очень упрощенные и идеализированные) звенья формулы

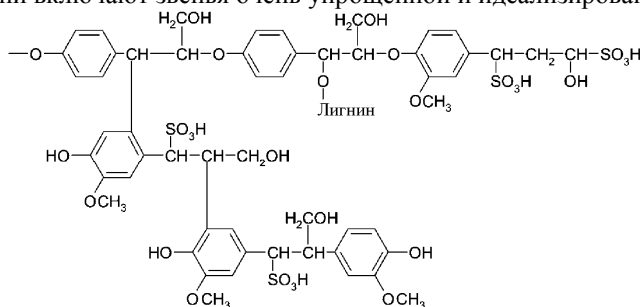


в которой n4 обычно составляет от 10 до 300.

Молярная масса предпочтительно находится в диапазоне от 2500 до 80000. Кроме того, в сульфонированные меламиновые звенья можно посредством конденсации включать другие мономеры. Особенно подходящей является мочевины. Кроме того, посредством конденсации могут быть также включены дополнительные ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминобензолсульфоновая кислота, сульфаниловая 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.

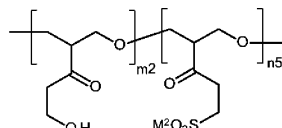
Подходящими лигносульфонатами являются продукты, которые получают в виде побочных продуктов в бумажной промышленности. Они описаны в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е

изд., т. А8, с. 586, 587. Они включают звенья очень упрощенной и идеализированной формулы



Лигносультфонаты имеют молярные массы, находящиеся в диапазоне от 2000 до 100000 г/моль. Как правило, они присутствуют в виде их солей натрия, кальция и/или магния. Примерами подходящих лигносульфонатов являются продукты Borresperse, поставляемые компанией Borregaard LignoTech, Норвегия.

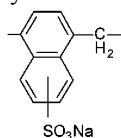
Подходящие сульфонируемые кетон-формальдегидные конденсаты представляют собой продукты, включающие монокетон или дикетон в качестве кетонного компонента, предпочтительно ацетон, бутанон, пентанон, гексанон или циклогексанон. Конденсаты этого типа являются известными и, например, описаны в WO 2009/103579. Сульфонируемые ацетон-формальдегидные 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^+ , 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, аминобензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммионобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примерами подходящих сульфонируемых ацетон-формальдегидных конденсатов являются продукты Melcret K1L, поставляемые компанией Master Builders Solutions Deutschland GmbH.

Подходящие сульфонируемые нафталино-формальдегидные конденсаты представляют собой продукты, полученные в результате сульфирования нафталина и последующей поликонденсации с формальдегидом. Они описаны в ссылках, включая Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2-е изд., с. 411-413, и в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. А8, с. 587, 588. При этом они содержат звенья формулы



Обычно получают молярные массы (M_w), находящиеся в диапазоне от 1000 до 50000 г/моль. Более того, также возможно посредством конденсации включать другие ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминобензолсульфоновая кислота, сульфанильная кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммионобензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбоновая кислота и пиридиндикарбоновая кислота. Примерами подходящих сульфонируемых 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 полиэфиров.

Подходящими фосфонатсодержащими диспергирующими веществами являются диспергирующие вещества в соответствии со следующей формулой:



где R представляет собой H или углеводородный остаток, предпочтительно C_1 - C_{15} -алкильный радикал;

A^2 независимо представляет собой C_2 - C_{18} -алкилен, предпочтительно этилен и/или пропилен, наибо-

лее предпочтительно этилен;

пб представляет собой целое число от 5 до 500, предпочтительно 10-200, наиболее предпочтительно 10-100;

М представляет собой N, щелочной металл, 1/2 щелочноземельный металл и/или амин.

В одном варианте осуществления строительный состав дополнительно содержит по меньшей мере один наполнитель (з). Термин "наполнитель" понимают как такой, который относится к материалу наполнителя, т.е. инертному материалу, который по сути не образует продуктов гидратации. Наполнитель может быть выбран из кварца, песка, мрамора, например мраморной крошки, стеклянных шариков, гранита, базальта, известняка, песчаника, кальцита, мрамора, серпентина, травертина, доломита, полевого шпата, гнейса, аллювиальных песков, и их смесей. Плотность упаковки наполнителей должна быть как можно выше, а их распределение размеров частиц в идеале представляет собой ситовую кривую более полного типа.

Наполнители могут классифицироваться по размеру частиц. Мелкозернистые наполнители, например, песок, как правило, имеют распределение диаметров, составляющее 150 мкм - 5 мм. Крупнозернистые наполнители, как правило, имеют распределение диаметров, составляющее более 5 мм.

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. При этом, как правило, достаточно оценить следующие цементирующие продукты гидратации: эттрингит, портландит, сингенит. Присутствие и концентрации указанных цементирующих продуктов гидратации можно определить посредством уточнения Ритвелда порошковой рентгенограммы (XRD). Это означает, что строительный состав обычно не хранится в условиях высокой влажности. Заявители полагают, что в противном случае эттрингит в числе других цементирующих продуктов гидратации образуется уже в порошкообразном составе. Хотя указанные кристаллы эттрингита разрушаются во время смешивания строительного состава с водой во время применения, регулирование образования эттрингита, которое обеспечивается изобретением, менее заметно. Таким образом, хранения строительного состава в условиях высокой влажности следует избегать.

Изобретение также относится к строительному составу в свежесмешанном виде, т.е. смешанном с водой. Количество воды находится в диапазоне от 120 до 225 л/м³, предпочтительно 130-180 л/м³, свежесмешанного строительного состава.

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

Термин "строительный раствор" или "цементный раствор" обозначает цементную пасту, к которой добавляют мелкодисперсные наполнители, т.е. наполнители, чей диаметр находится в диапазоне от 150 мкм до 5 мм (например, песок), и необязательно очень мелкодисперсные наполнители. 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 добавлены крупнозернистые наполнители, т.е. наполнители с диаметром, составляющим более 5 мм.

Предпочтительно наполнитель (з) присутствует в количестве, составляющем 500-1900 кг/м³, предпочтительно 700-1700 кг/м³ свежесмешанного строительного состава.

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 (а) и источник сульфата (г), а также жидкий водный компонент W, причем регулятор образования эттрингита (е) содержится в одном или обоих компонентах С и W. Полиол д) и со-замедлитель (ж) предпочтительно содержатся в компоненте W. Необязательный посторонний источник алюмината (в) предпочтительно содержится в компоненте С.

Последовательность добавления дополнительного вяжущего материала (б) в основном зависит от содержания воды в ингредиенте (б). В случае, когда ингредиент (б) представлен по сути в безводной форме, его удобно включать в компонент С. В противном случае, что чаще, ингредиент (б) предварительно смешивают с компонентом W и компонент С добавляют впоследствии.

Такая схема смешивания предотвращает немедленное образование эттрингита, что произошло бы, если бы цементное вяжущее вещество (а) подвергают воздействию воды без одновременного присутствия регулятора образования эттрингита (е).

В применяемом на практике варианте осуществления регулятор образования эттрингита (е), полиол (д) и со-замедлитель (ж) растворяют в части воды для затворения, и при этом добавляют дополнительный вяжущий материал (б). Впоследствии, в смесь добавляют предварительно приготовленную смесь цементного вяжущего вещества (а), источник сульфата (г) и, необязательно, посторонний источник

алюмината (в). Затем для регулирования консистенции добавляют остальную часть воды.

Является благоприятным, если состав демонстрирует прочность на сжатие через 3 ч, составляющую по меньшей мере 10 МПа при температуре 20°C. Например, сборные железобетонные элементы демонстрируют высокую прочность на сжатие через короткое время после заливки. Следовательно, возможно раннее извлечение из формы, что обеспечивает высокую скорость цикла извлечения из формы, без ущерба конечной прочности и долговечности.

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, строительные растворы и бетон для дренажных систем, или строительные растворы для ремонтных работ, цементные растворы, такие как цементные растворы для швов, цементные растворы, не дающие усадки, цементные растворы для плитки, нагнетаемые цементные растворы, цементные растворы для ветряных электростанций (цементные растворы для ветряных турбин), цементные растворы для крепления, текучие или самовыравнивающиеся цементные растворы, ETICS (композитные системы наружной теплоизоляции), цементные растворы EIFS (системы отделки внешней изоляции), набухающие взрывчатые вещества, гидроизоляционные мембраны или цементирующие пены.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано прилагаемыми графическими материалами и приведенными ниже примерами.

На фигуре показан 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 пуццолановую реакционную способность.

Цементную модельную пасту получают посредством смешивания 11,11 г дополнительного вяжущего материала (SCM), 33,33 г портландита (лабораторного, менее 5 мас.% CaCO_3), 60 г деионизированной воды, 0,24 г гидроксида калия (лабораторного), 1,20 г сульфата калия (лабораторного) и 5,56 г кальция (лабораторного, d_{50} составляет 5-15 мкм). Все исходные материалы предварительно, перед смешиванием, нагревали при температуре 40°C на протяжении ночи.

Калориметр устанавливали на 40°C с последующей калибровкой каналов теплового потока. Затем в калориметр вставляли герметичные эталонные колбы (содержащие примерно 9,4 г деионизированной воды для соответствия теплоемкости образцов) и систему оставляли для стабилизации (около 2 дней). Тепловые потоки базового уровня (как начального, так и конечного базового уровня) каждого канала определяли на протяжении 180 мин. Приблизительно 15 г (m_p) свежесмешанной цементной модельной пасты вводили в нагретые колбы для образцов сразу же после смешивания.

Выделение тепла регистрируют в течение 7 дней. Суммарное тепло ("Тепло") рассчитывается через 1,2 ч после начала калориметрического испытания и далее. Общее выделение тепла (" $H_{rescaled}$ ") указывается в Дж/(г SCM) следующим образом:

$$H_{rescaled} = \frac{\text{Тепло}}{(m_p \times 0,0997)},$$

при этом Тепло представляет собой суммарное тепло в Джоулях;

m_p представляет собой массу цементной модельной пасты в граммах;

число 0,0997 представляет собой массовую пропорцию дополнительного вяжущего материала в образце пасты.

Метод испытаний - осадка мини-конуса.

Применяемый метод аналогичен методу DIN EN 12350-2 с той модификацией, что вместо традиционного конуса Абрамса применяли мини-конус для испытания на осадку (высота: 15 см, ширина основания: 10 см, ширина верха: 5 см). Мини-конус для испытания на осадку наполняли 2 л водного свежесмешанного строительного состава. Конус заполняли полностью, сразу же после смешивания. После этого конус помещали на плоскую поверхность, подняли 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.

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 в соответствии с DIN EN 196-1 измеряли прочность на сжатие.

Метод испытаний - время схватывания.

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

Испытание на осаждение алюмината кальция.

Для испытания на осаждение алюмината кальция применяли модуль автоматического титрования (Titrand 905, доступный от компании Metrohm), оснащенный высокоэффективным pH-электродом (iUnitrode с температурным датчиком Pt1000, доступный от компании Metrohm) и фотодатчиком (Spectrosense 610 нм, доступный от компании Metrohm). Сначала, раствор из 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас.%, подлежащего исследованию, и 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л уравнивали на протяжении 2 мин в условиях перемешивания в модуле автоматического титрования. Затем к нему добавляли 50 мл водного раствора NaAlO₂ с концентрацией 25 ммоль/л, с последующим уравниванием на протяжении следующих 2 мин, получая при этом по сути прозрачный испытуемый раствор.

На следующей стадии испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl₂ с концентрацией 0,5 моль/л, который дозируют с постоянной скоростью, составляющей 2 мл/мин. В течение всего эксперимента температуру поддерживают постоянной на уровне 20°C. Время, прошедшее до перегиба помутнения, регистрируют. С этой целью сигнал фототока в мВ наносят на график в зависимости от времени дозирования водного раствора CaCl₂. На графике точку начала определяют как пересечение касательной базовой линии с касательной к кривой после перегиба кривой.

Примеры

Изобретение проиллюстрировано посредством следующих примеров, показанных в таблицах ниже.

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 Ca²⁺) до начала помутнения, вычисляют по времени, прошедшему до точки начала. На фигуре показан график сигнала фототока в мВ в зависимости от времени дозирования CaCl₂. Кривая а) на фигуре показывает результаты при отсутствии полиола ("контроль"). Кривая b на фигуре показывает результаты при добавлении 1% триэтаноламина. Для кривой b показаны первая касательная 1, которую называют "касательной базовой линией", и вторая касательная 2. На основании касательной базовой линии 1 и второй касательной 2 точку начала в [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 Ca [частей на миллион]	59	59	93	682	924

Все мас.% понимают как % bwoc (по массе сухого цемента), т.е. из расчета массы цементного вяжущего вещества (а). Во всех примерах замедлитель 7 в соответствии с WO 2019/077050 применяли в качестве поликонденсата глиоксиловой кислоты и мочевины. Применяли цементы Karlstadt CEM I 52.5 R (0,092 моль доступного алюмината на 100 г) и Mergelstetten CEM I 52.5 R (0,084 моль доступного алюмината на 100). Количество доступного алюмината в цементном вяжущем веществе определяли посредством уточнение Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). Оценивали только минеральные фазы C3A и C4AF. Применяли дополнительный вяжущий материалов в соответствии с табл. 1.

Смеси строительных растворов 1-8 изготавливали в соответствии с табл. 2, доводили до одинаковой осадки конуса, и измеряли их развитие ранней прочности.

Метод смешивания - смеси строительных растворов.

Щебень (2-5 мм) сушили в сушильном шкафу при температуре 70°C на протяжении 50 ч. Песок (0-4 мм) сушили на протяжении 68 ч при температуре 140°C. После этого, щебень и песок хранили при температуре 20°C на протяжении по меньшей мере 2 дней при относительной влажности, составляющей 65%. Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины, глюконат натрия, NaHCO₃ и суперпластификатор на основе поликарбоксилата (Master Suna SBS 8000, доступный от компании Master Builders Solutions Deutschland GmbH) добавляли к общему количеству воды для затворения с тем, чтобы получить жидкий водный компонент. Впоследствии, щебень, песок, цементное вяжущее вещество, ангидрит (САВ 30, доступный от компании Lanxess) и известняк добавляли в смеситель Хобарта объемом 5 л. К нему добавляли жидкий водный компонент и смесь перемешивали на протяжении 2 мин на уровне 1 (107 об/мин) и на

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

Таблица 1

Дополнительные вяжущие материалы

	Удельная площадь поверхности по Блейну [см ² /г]	ВЕТ [м ² /г]	Размер зерен [мкм]	Dv90 [мкм]	Al ₂ O ₃ * [мас. %]
Кальцинированная глина 1, полученная от компании Liapor	7489	4,11	0,3 - 60	34	21,7
	Удельная площадь поверхности по Блейну [см ² /г]	ВЕТ [м ² /г]	Размер зерен [мкм]	Dv90 [мкм]	Al ₂ O ₃ * [мас. %]
Кальцинированная глина 2, полученная от компании Arginotec	9250	27,8	0,6 - 80	51	14,1
Порошок известняка	6250	н.о.**	0,25 - 130	23	0,17

* Как определено с помощью XRF в твердом состоянии.

** н.о. = не определено.

Таблица 2

Смеси строительных растворов

Смесь строительного раствора #	1*	2*	3	4	5	6	7	8
СЕМ I 52.5 R [кг/м ³]	276	276	276	276	276	276	276	276
Песок (0 - 4 мм) [кг/м ³]	1344	1344	1338	1338	1338	1338	1332	1332
Щебень (2 - 5 мм) [кг/м ³]	300	300	298	298	298	298	297	297
Доступный алюминат (моль/100 г цемента)	0,092	0,084	0,092	0,092	0,084	0,084	0,092	0,084
Удельная площадь поверхности по Блейну [см ² /г]	5000	4800	5000	5000	4800	4800	5000	4000
Кальцинированная глина 1 [кг/м ³]	0	0	0	138	0	138	207	207
Кальцинированная глина 2 [кг/м ³]	0	0	138	0	138	0	0	0
Порошок известняка [кг/м ³]	276	276	138	138	138	138	69	69
Вода [л/м ³]	183	183	183	183	183	183	183	183
Ангидрит (САВ 30) [кг/м ³]	41	41	41	41	41	41	41	41
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату (цемент)	0,61	0,60	0,61	0,61	0,60	0,60	0,61	0,61
Master Suna SBS 8000 [мас. %] ^[1]	0,3	0,3	0,9	0,45	0,9	0,4	0,50	0,45
Глицерин [мас. %]	2	2	2	2	2	2	2	2
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] ^[1]	1	0,67	2	1,2	0,67	0,67	1,2	1,2
NaHCO ₃ [мас. %]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Глюконат натрия [мас. %]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Время схватывания [мин]	40	55	45	40	45	15	30	45
Прочность при сжатии через 3 ч [МПа]	13,3	8,5	14,8	17,0	7,8	12,4	19,7	14,4
Смесь строительного раствора #	1*	2*	3	4	5	6	7	8
Прочность при сжатии через 24 ч [МПа]	17,0	29,9	18,4	21,1	22,7	23,6	27,8	24,5
Прочность при сжатии через 7 д [МПа]	69,7	60,3	68,7	76,9	60,2	72,9	н.о.**	н.о.

* Сравнительный пример.

** н.о. = не определено.

^[1] Дозировка в пересчете на активное вещество.

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Строительный состав на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента, содержащий:

а) цементное вяжущее вещество, включающее в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция и имеющее удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере $3800 \text{ см}^2/\text{г}$, в количестве, составляющем $180\text{-}400 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного строительного состава;

б) дополнительный вяжущий материал, имеющий D_v90 , составляющий менее 200 мкм , в общем количестве, составляющем $50\text{-}100$ частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества (а), причем дополнительный вяжущий материал содержит (б-1) кальцинированный глинистый материал и (б-2) порошок карбонатной породы в соотношении массы (б-1) к (б-2) в диапазоне $0,5\text{-}2$;

в) источник сульфата;

г) полиол в количестве, составляющем $0,3\text{-}2,5 \text{ мас.}\%$, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а);

причем состав содержит доступный алюминат, в пересчете на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция, на 100 г цементного вяжущего вещества (а), в общем количестве, составляющем:

по меньшей мере $0,08$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 180 до менее $220 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава,

по меньшей мере $0,06$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 220 до менее $280 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава, и

по меньшей мере $0,05$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) составляет 280 кг или более на 1 м^3 свежесмешанного состава;

причем молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет $0,4\text{-}2,0$;

при этом строительный состав дополнительно содержит:

д) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксидную кислоту, соль глиоксидной кислоты и/или производное глиоксидной кислоты и (II) по меньшей мере один из (II-а) источника бора и (II-б) 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°C , органических карбонатов и их смесей;

е) со-замедлитель, выбранный из (ж-1) α -гидроксимоникарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислоты их солей и их смесей.

2. Строительный состав на основе известнякового кальцинированного глинистого цемента, содержащий:

а) цементное вяжущее вещество, включающее в себя одну или несколько минеральных фаз силиката кальция и одну или несколько минеральных фаз алюмината кальция и имеющее удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере $3800 \text{ см}^2/\text{г}$, в количестве, составляющем $180\text{-}400 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного строительного состава;

б) дополнительный вяжущий материал, имеющий D_v90 , составляющий менее 200 мкм , в общем количестве, составляющем $50\text{-}100$ частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества (а), причем дополнительный вяжущий материал содержит (б-1) кальцинированный глинистый материал и (б-2) порошок карбонатной породы в соотношении массы (б-1) к (б-2) в диапазоне $0,5\text{-}2$;

в) посторонний источник алюмината;

г) источник сульфата;

д) полиол в количестве, составляющем $0,3\text{-}2,5 \text{ мас.}\%$, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а);

причем состав содержит доступный алюминат, в пересчете на $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, из минеральных фаз алюмината кальция плюс посторонний источник алюмината, на 100 г цементного вяжущего вещества (а), в общем количестве, составляющем:

по меньшей мере $0,08$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 180 до менее $220 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава,

по меньшей мере $0,06$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) находится в диапазоне от 220 до менее $280 \text{ кг}/\text{м}^3$ свежесмешанного состава, и

по меньшей мере $0,05$ моль, если количество цементного вяжущего вещества (а) составляет 280 кг или более на 1 м^3 свежесмешанного состава;

причем молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет $0,4\text{-}2,0$;

при этом строительный состав дополнительно содержит:

е) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксидную кислоту, соль глиоксидной кислоты и/или производное глиоксидной кислоты и (II) по меньшей мере один из (II-а) источника бора и (II-б) 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°C , органических карбонатов и их смесей; и

ж) со-замедлитель, выбранный из (ж-1) α -гидроксимонокарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их солей и их смесей.

3. Состав по п.1 или 2, причем минеральные фазы силиката кальция и минеральные фазы алюмината кальция составляют по меньшей мере 90 мас.% цементного вяжущего вещества (а) и минеральные фазы силиката кальция составляют по меньшей мере 60 мас.% цементного вяжущего вещества (а).

4. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем минеральные фазы алюмината кальция выбирают из С3А, С4АF, и С12А7, в частности С3А и С4АF.

5. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем цементное вяжущее вещество (а) представляет собой портландцемент, в частности обычный портландцемент (ОПЦ).

6. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем кальцинированный глинистый материал имеет расход $\text{Ca}(\text{OH})_2$ согласно тесту Шапеля, составляющий по меньшей мере 200 мг на 1 г кальцинированного глинистого материала, предпочтительно по меньшей мере 660 мг на 1 г, более предпочтительно по меньшей мере 1000 мг на 1 г.

7. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем порошок карбонатной породы выбирают из известняка, доломита и их смесей.

8. Состав по одному из предыдущих пунктов, который дополнительно содержит неорганический пигмент, предпочтительно выбранный из оксидов железа, диоксида титана, кобальт-хром-алюминиевых шпинелей и оксидов хрома(III).

9. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем дополнительный вяжущий материал (б) имеет D_v90 , составляющий менее 150 мкм.

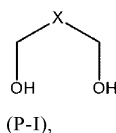
10. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем посторонний источник алюмината (в) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия, аморфный гидроксид алюминия; а также из содержащих кальций источников алюмината, таких как высокоглиноземистый цемент, сульфоалюминатный цемент или минеральные фазы синтетического алюмината кальция.

11. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем источник сульфата (г) представляет собой источник сульфата кальция.

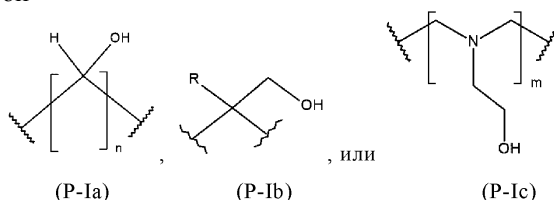
12. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем цементное вяжущее вещество (а) имеет удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере $4500 \text{ см}^2/\text{г}$.

13. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем полиол в испытании на осаждение алюмината кальция, в котором испытуемый раствор, полученный посредством того, что к 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас.% добавляют 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного раствора NaAlO_2 с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl_2 с концентрацией 0,5 моль/л при температуре 20°C , ингибирует осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

14. Состав для контроля схватывания по п.13, причем полиол выбирают из моносахаридов, олигосахаридов, растворимых в воде полисахаридов, соединений общей формулы (P-I) или димеров или тримеров соединений общей формулы (P-I)



где X представляет собой



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.

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

16. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем глиоксильная кислота, соль глиоксильной кислоты и/или производное глиоксильной кислоты (I) присутствуют в общем количестве, составляющем 0,2-2 мас.%, предпочтительно 0,3-1 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

17. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем неорганический карбонат выбирают из кар-

боната калия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната лития и карбоната магния и органический карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната и глицеринкарбоната.

18. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем источник карбоната (П-б) присутствует в количестве, составляющем 0,3-1 мас.%, предпочтительно 0,3-0,5 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества (а).

19. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем соль α -гидроксимонокарбоновой кислоты представляет собой глюконат натрия.

20. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем поликарбоновая кислота или ее соль (ж-3) имеет миллиэквивалентное число карбоксильных групп, составляющее 3,0 мэкв/г или выше, предпочтительно 3,0-17,0 мэкв/г, предполагая, что все карбоксильные группы находятся в ненейтрализованной форме.

21. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем поликарбоновую кислоту выбирают из фосфоалкилкарбоновых кислот, аминокарбоновых кислот и полимерных карбоновых кислот.

22. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем состав дополнительно содержит з) по меньшей мере один наполнитель.

23. Состав по одному из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий диспергирующее вещество.

24. Состав по п.23, причем диспергирующее вещество выбирают из группы:

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, причем гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы;

коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} или Fe^{2+} , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров, и 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;

лигносульфонатов;

сульфонированных кетоно-формальдегидных конденсатов;

сульфонированных нафталино-формальдегидных конденсатов;

фосфонатсодержащих диспергирующих веществ;

фосфатсодержащих диспергирующих веществ и

их смесей.

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

26. Состав по одному из предыдущих пунктов в свежесмешанном виде, содержащий воду в количестве, составляющем 120-225 л/м³, предпочтительно 130-180 л/м³, свежесмешанного строительного состава.

27. Состав по п.26, демонстрирующий прочность на сжатие по истечении 3 ч, составляющую по меньшей мере 10 МПа при температуре 20°C.

