



**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2024.10.31**

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

**(21)** Номер заявки  
**202390641**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2021.08.25**

**(54) СТРОИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕМЕНТА**

**(31)** 20192863.7

**(32)** 2020.08.26

**(33)** EP

**(43)** 2023.06.08

**(86)** PCT/EP2021/073435

**(87)** WO 2022/043348 2022.03.03

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

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

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

**(56)** WO-A1-2019077050  
WO-A1-2017212045  
DE-T2-602004011804

S.A. ABO-EL-ENEIN ET AL.: "Early hydration characteristics of oil well cement pastes admixed with newly prepared organic admixture", HBRC JOURNAL, vol. 14, no. 2, 1 August

2018 (2018-08-01), pages 207-214, XP055771633, ISSN: 1687-4048, DOI: 10.1016/j.hbrcj.2016.09.001, Chapters "Experimental", "Results and Discussion" and "Conclusions"

JOCHEN STARK & BERND WICHT ED-STARK JOCHEN ET AL.: "Zement & Kalk, Zementarten nach DIN 1164", 1 January 2000 (2000-01-01), ZEMENT UND KALK: DER BAUSTOFF ALS WERKSTOFF, BIRKHAUSER VERLAG, BASEL, PAGE(S) 105-109, XP002617077, ISBN: 978-3-7643-6216-4, Blaine values of CEMI 52, R on page 105 an CEM I 42,5R on page 107; pages 105,107

Frank Etzler: "Particle Size Analysis: a Comparative Study of Various Methods", Part. Part. Syst. Charact., 1 January 1995 (1995-01-01), pages 217-224, XP055005762, DOI: 10.1002/ppsc.19950120503, Retrieved from the Internet: URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/ppsc.19950120503/asset/19950120503\\_ft.pdf?v=1&t=gryi8s4t&s=a1828a46b030a46279acda03cc453f1439127edf](http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/ppsc.19950120503/asset/19950120503_ft.pdf?v=1&t=gryi8s4t&s=a1828a46b030a46279acda03cc453f1439127edf) [retrieved on 2011-08-30], the whole document

FRANK M. ETZLER ET AL.: "Particle Size Analysis: A Comparison of Various Method; II", PART. PART. SYST. CHARACT, WILEY-VCH VERLAG GMBH, vol. 14, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 278-282, XP007919197, [retrieved on 1997-01-01], the whole document

**(57)** Строительный состав с пониженным содержанием цемента содержит: а) цементное вяжущее вещество, которое включает 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 см<sup>2</sup>/г, в количестве, составляющем 180-400 кг на м<sup>3</sup> свежесмешанного строительного состава; б) мелкодисперсный материал, имеющий Dv90, составляющий менее 200 мкм, выбранный из активируемых щелочью вяжущих веществ, порошков горных пород и неорганических пигментов или их смесей, в общем количестве, составляющем 20-200 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а); 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)<sub>4</sub><sup>-</sup>, 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 на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава, по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) находится в диапазоне от 220 до менее 280 кг на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава и по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества

а) составляет 280 кг или более на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава; и при этом молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату составляет 0,4-2,0. 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) источник карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л<sup>-1</sup> или более, органических карбонатов и их смесей; и ж) созамедлитель, выбранный из (ж-1) α-гидроксимonoкарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их солей и их смесей.

048188 B1

048188 B1

---

Настоящее изобретение относится к строительному составу с пониженным содержанием цемента и к свежесмешанному строительному составу с уменьшенным содержанием цемента и воды на водной основе, например, для применения в качестве сборного железобетона, с высокой ранней прочностью.

Бетон является наиболее широко применяемым конструкционным материалом в мире. 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, важно с тем, чтобы бетоны демонстрировали высокую раннюю прочность.

Большинство гидравлических цементов, 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 является в настоящее время ведущим источником настоящих выбросов диоксида углерода в атмосферу.

Поскольку глобальное потепление и закисление океана становятся все более серьезной проблемой, и стремление уменьшить выбросы газообразного диоксида углерода (основная причина глобального потепления) сохраняется, цементная промышленность будет подвергаться повышенному контролю. Кроме того, цементные заводы производят другие загрязняющие вещества, такие как  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , VOCs, твердые частицы и ртуть. Цементные заводы также производят цементную пыль, которую иногда необходимо засыпать землей, часто на свалках опасных материалов.

При этом является желательным обеспечить строительный состав с уменьшенным углеродным следом без ущерба для главных свойств, таких как время открытой выдержки, высокая ранняя прочность, высокая конечная прочность, и долговечность.

WO 2012/133870 A1 раскрывает способ изготовления отвержденного изделия из гидравлического состава, который включает стадии изготовления гидравлического состава посредством смешивания глицирина, 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, а также диспергирование частиц, уже присутствующих, и вновь образующихся в результате гидратации и, таким образом, улучшать удобоукладываемость. Для превращения порошкообразных вяжущих веществ в свежесмешанную пригодную для обработки форму, требуется значительно больше воды для затворения, чем будет необходимо для последующего процесса гидратации и отверждения. Пустоты, образуемые в теле бетона в результате избытка воды, которая впоследствии испаряется, приводят к получению низкой механической прочности и механическому сопротивлению. Для того с тем, чтобы уменьшить избыточную пропорцию воды при заданной рабочей консистенции и/или улучшить удобоукладываемость 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 цементирующего состава. Этtringит образуется в виде длинных игольчатых кристаллов. Однако вновь образованные небольшие игольчатые кристаллы этtringита имеют тенденцию ухудшать удобоукладываемость или текучесть цементирующего состава. Кроме того, этtringит содержит 32 моля 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, содержащий а) конденсат амина и глиоксиловой кислоты и б) по меньшей мере один из (I) источник 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), необходимую для получения заданной текучести вяжущей системы может уменьшаться.

Соответственно, настоящее изобретение направлено на обеспечение строительного состава с

уменьшенным углеродным следом, демонстрирующего высокую раннюю прочность, высокую конечную прочность, достаточное время открытой выдержки, высокую долговечность, и уменьшенную усадку, по сравнению с обычными смесями на основе портландцемента. При этом ингредиенты строительного состава должны быть широко доступны.

Указанная выше задача решается с помощью строительного состава с пониженным содержанием цемента, содержащего

а) цементное вяжущее вещество, которое включает 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 см<sup>2</sup>/г, в количестве, составляющем 180-400 кг на м<sup>3</sup> свежесмешанного строительного состава;

б) мелкодисперсный материал, имеющий D<sub>v90</sub>, составляющий менее 200 мкм, выбранный из активируемых щелочью вяжущих веществ, порошков горных пород и неорганических пигментов, или их смесей, в общем количестве, составляющем 20-200 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а);

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);

причем состав содержит доступный алюминат, в пересчете на Al(OH)<sub>3</sub>, 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 на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава,

по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) находится в диапазоне от 220 до менее 280 кг на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава, и

по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) составляет 280 кг или более на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава;

и 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 бора и (II-б) источника карбоната, причем источник карбоната выбирают из неорганических карбонатов, имеющих растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л<sup>-1</sup> или более, органических карбонатов и их смесей; и

ж) созамедлитель, 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.

Было обнаружено, что часть цементного вяжущего вещества может быть заменена выбранными мелкодисперсными материалами без ухудшения характеристик если соблюдаются определенные параметры. 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 с пониженным содержанием цемента позволяет получить 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 мелкодисперсного материала. Считается, что составы в соответствии с изобретением имеют плотную микроструктуру. При этом для образования гидрата силиката кальция доступно меньше воды, что приводит к увеличению ранней прочности и к 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 этой заявке обозначены соответствующим обозначением цемента. Первичные соединения представлены в обозначении цемента посредством разновидностей оксидов: С для CaO, М для MgO, S для SiO<sub>2</sub>, А для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \$ для SO<sub>3</sub>, F для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Н для H<sub>2</sub>O.

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). Мине-

ральные фазы силиката кальция в основном обеспечивают свойства конечной прочности.

Соответственно, минеральные фазы алюмината кальция выбирают из C3A, C4AF и C12A7, в частности, из 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.%), либо практически не содержать сульфата кальция (< 1 мас.%).

Цементное вяжущее вещество строительного состава имеет удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере 3800 см<sup>2</sup>/г, предпочтительно по меньшей мере 4500 см<sup>2</sup>/г, наиболее предпочтительно по меньшей мере 5000 см<sup>2</sup>/г. Удельную площадь поверхности по Блейну применяют в качестве параметра в отношении тонкости помола. Более тонкий помол позволяет получать более высокую реакционную способность. Удельная 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 от 10 до 18 мас.%, из расчета содержания твердых веществ строительного состава.

В соответствии с изобретением, строительный состав содержит доступный алюминат, в пересчете на Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, 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 на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава,

по меньшей мере 0,06 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) находится в диапазоне от 220 до менее 280 кг на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава, и

по меньшей мере 0,05 моль, если количество цементного вяжущего вещества а) составляет 280 кг или более на м<sup>3</sup> свежесмешанного состава.

Настоящие изобретатели обнаружили, что уменьшение пропорции цементного вяжущего вещества а) без ущерба желательным свойствам 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 меньше 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, основана на элементном составе клинкера, определенном, например, с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Такие методы обеспечивают оксидный состав элементов. Это означает, что количество Al указывается как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было обнаружено, что цементы с явно одинаковым содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрируют совершенно разные свойства, касающиеся ранней прочности и регулируемости посредством регулирования гидратации. Цемент включает очень разные источники Al по минералогической природе и растворимости. Настоящие изобретатели обнаружили, что не весь Al пригоден или доступен для образования этtringита. Только Al-содержащие минеральные фазы с достаточной растворимостью в водной среде цементной пасты участвуют в образовании этtringита. Другие Al-содержащие минералы, такие как кристаллические оксиды алюминия, например корунд, не образуют алюмината 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)<sub>4</sub><sup>-</sup>. "Доступный алюминат" охватывает минеральные фазы и Al-содержащие соединения, которые способны образовывать Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> в щелочных водных средах. Фазы алюмината кальция, такие как C3A (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), растворяются в щелочной водной среде, в результате чего получают ионы Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Для целей этого изобретения, концентрация минеральных фаз и Al-содержащих соединений, которые способны образовывать Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, представляется в виде молей Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> на 100 г цементного вяжущего вещества а).

Считается, что обычные минеральные фазы алюмината кальция - в отличие от кристаллических ок-

сидов алюминия являются источниками доступного алюмината. Соответственно, количество доступного алюмината в данном цементном вяжущем веществе может быть определено методами, которые позволяют различать минеральные фазы, которые составляют цементное вяжущее вещество. Полезным методом для этой цели является уточнение Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). Этот метод программного обеспечения применяют для уточнения целого ряда параметров, включая параметры решетки, положение пика, интенсивность и форму. Это позволяет рассчитать 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 обычно 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 всего Al на основе элементного состава цементного вяжущего вещества а), например, посредством XRF, и вычитания из него количества кристаллических соединений алюминия, не способных образовывать доступный алюминат, которое определено посредством XRD и уточнения Ритвельда. Этот метод также учитывает аморфные, растворимые соединения алюминия, способные образовывать доступный алюминат. Такие кристаллические соединения алюминия, которые не способны 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, которые определены, например, посредством анализа XRD 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), то 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 сульфат соли алюминия, такие как калиевые квасцы, и их соответствующие гидраты, нитрат алюминия, нитрит алюминия и их соответствующие гидраты, комплексы алюминия, такие как триформат алюминия, триацетат алюминия, диацетат алюминия и моноацетат алюминия, содержащие алюминий металлоорганические структуры, например, фумарат алюминия, например Basolite™ A520, и оксогидраты алюминия M(II), например гидрогранат. Гидроксиды алюминия(III) может быть кристаллическим или аморфным. Предпочтительно, применяют аморфный гидроксид алюминия.

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

Сульфоалюминатный цемент имеет содержание ялимита (химической формулы  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$  или C4A3S в обозначении цемента), составляющее обычно более 15 мас.%.

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

Строительный состав содержит мелкодисперсный материал б), имеющий Dv90, составляющий менее 200 мкм, предпочтительно менее 150 мкм, более предпочтительно менее 70 мкм или менее 50 мкм.

Dv90 (по объему) соответствует 90<sup>у</sup> процентилу распределения размеров частиц, что означает то, что 90% частиц имеют размер Dv90 или меньше и 10% имеют размер больше, чем Dv90. Как правило, Dv90 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,  $Dv90$  может рассчитываться на основании 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 механические свойства строительного состава. Плотность упаковки строительного состава и, в частности мелкодисперсного материала, должны быть как можно выше для улучшения удобоукладываемости и уменьшения потребности в воде. Как правило, размер зерен мелкодисперсного материала б) варьируется от 50 нм до 1 мм.

Строительный состав содержит мелкодисперсный материал б), имеющий  $Dv90$ , составляющий менее 200 мкм, предпочтительно менее 175 мкм, более предпочтительно менее 150 мкм, выбранный из активируемых щелочью вяжущих веществ, порошков горных пород и неорганических пигментов, или их смесей, в общем количестве, составляющем 50-200 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а).

Термин "активируемое щелочью вяжущее вещество" предназначен для обозначения материалов, которые в водной щелочной среде затвердевают подобно цементу. Термин охватывает материалы, которые обычно называют "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. При этом "пуццолановые вяжущие вещества" обычно могут быть выбраны из аморфного кремнезема, предпочтительно осажденного кремнезема, пирогенного кремнезема и микрокремнезема, молотого стекла, метакаолина, алюмосиликатов, летучей золы, предпочтительно, летучей золы бурого угля и летучей золы каменного угля, природных пуццоланов, таких как туф, трасс и вулканический пепел, кальцинированных глин, обожженного сланца, золы рисовых отходов, природных и синтетических цеолитов и их смесей.

Шлак может быть либо промышленным шлаком, т.е. отходами 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 является гранулированным доменным шлаком, 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 при этом тонкость помола влияет на реакционную способность.

Для целей настоящего изобретения, выражение "доменный шлак", однако, предназначено для охвата материалов, полученных 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  $SiO_2$ , примерно 2-5% по массе  $Al_2O_3$  и примерно 0,2-3% по массе  $Fe_2O_3$ , а также фторид и фосфат. Шлак от производства стали является отходом 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  $SiO_2$  в аморфном кремнеземе в соответствии с изобретением преимущественно составляет по меньшей мере 80% по массе, предпочтительно по меньшей мере 90% по массе. Осажденный кремнезем получают в промышленном масштабе в результате процессов осаждения из жидкого стекла. Осажденный кремнезем в результате некоторых процессов производства также называют силикагелем.

Пирогенный кремнезем получают в результате реакции хлорсиланов, например, тетраоксида кремния, в водородном/кислородном пламени. Пирогенный кремнезем представляет собой аморфный  $SiO_2$  порошок с диаметром частиц от 5 до 50 нм с удельной площадью поверхности, составляющей от 50 до 600  $m^2 g^{-1}$ .

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

Удельная площадь поверхности имеет порядок значений, составляющих от 15 до 30  $m^2 g^{-1}$ .

Метакаолин получают при дегидратации каолина. Если при температуре от 100 до 200°C каолин выделяет физически связанную воду, то при температуре от 500 до 800°C происходит дегидроксилирование, с разрушением структуры решетки и образованием метакаолина ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). Соответственно, чистый метакаолин содержит примерно 54% по массе  $\text{SiO}_2$  и примерно 46% по массе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Летучую золу получают, среди прочего, во время сжигания угля на электростанциях. Летучая зола класса С (летучая зола бурого угля) содержит, в соответствии с WO 08/012438, примерно 10% по массе  $\text{CaO}$ , 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  $\text{CaO}$ .

В другом варианте осуществления, мелкодисперсный материал б) выбирают из "порошков горных пород". Порошки горных пород состоят из мелко измельченной горной породы и широко доступны. Их применение не вносит значительного вклада в углеродный след. Как правило, порошки горных пород включают силикатные или карбонатные порошки горных пород. Полезные примеры включают известняк, такой как молотый известняк или осажденный известняк, доломитный, базальтовый, и кварцевый порошок.

В другом варианте осуществления, мелкодисперсный материал б) выбирают из неорганического пигмента. 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.%, от всего цементного вяжущего вещества а) и мелкодисперсного материала б), причем остальную часть мелкодисперсного материала б) составляют активируемые щелочью вяжущие вещества и/или порошки горных пород.

В некоторых вариантах осуществления, мелкодисперсный материал б) состоит исключительно из активированных щелочью вяжущих веществ и порошков горных пород, или исключительно из порошков горных пород.

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  $0,6 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$  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 образовывалась 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, его можно определить методами, известными специалисту в данной области, такими как элементный анализ с помощью XRF. Обычно применяемые 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, то их количество также может определяться с помощью XRD. При вычислении молярного соотношения всего доступного алюмината к сульфату учитываются как собственное количество сульфата, так и любой добавленный посторонний источник сульфата.

Как правило, посторонний источник сульфата может быть источником сульфата кальция, предпочтительно выбранного из дигидрата сульфата кальция, ангидрита,  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидрата, т.е.  $\alpha$ -бассанита и  $\beta$ -бассанита, или их смесей. Предпочтительно источник сульфата кальция представляет собой  $\alpha$ -бассанит и/или  $\beta$ -бассанит. Другие источники сульфата представляют собой сульфаты 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) представляет собой источник сульфата кальция. Источник сульфата кальция, как правило, включают в количестве, составляющем 3-20 мас.%, предпочтительно 10-15 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

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

Считается, что компонент (I), т.е., 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 глиок-



силовой кислоты присутствует 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.

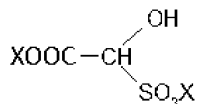
В одном варианте осуществления, полимер глиоксильной кислоты представляет собой конденсат амина и глиоксильной кислоты. Термин "конденсат амина и глиоксильной кислоты" предназначен для обозначения конденсата глиоксильной кислоты с соединением, содержащим амино- или амидогруппы, вступающие в реакцию с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

Предпочтительно, конденсат амина и глиоксильной кислоты представляет собой конденсат меламина и глиоксильной кислоты, конденсат мочевины и глиоксильной кислоты, конденсат меламина, 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, включены в эту заявку посредством ссылки.

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

Как правило, конденсаты амина и глиоксильной кислоты имеют молекулярные массы в диапазоне от 500 до 25 000 г/моль, предпочтительно 1000-10 000 г/моль, в частности 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<sub>n</sub>, причем Cat представляет собой катион, специально не ограниченный, но предпочтительно выбранный из катиона щелочного металла, щелочно-земельного металла, цинка, железа, аммония, или фосфония, или их смесей, и a представляет собой 1/n, причем n представляет собой валентность катиона. 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-a) источника бората и (II-b) 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-a) 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 представлять собой неорганический карбонат, имеющий растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л<sup>-1</sup> 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 этрингита содержит (II-b) источник карбоната. Присутствие источника карбоната обеспечивает то, что воды 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. Последний также частично остаются в поровом растворе и изначально препятствуют образованию этрингита.

Предпочтительно, (II-6) источник карбоната присутствует в количестве, составляющем 0,3-1 мас.%, предпочтительно 0,3-0,5 мас.%, из расчета количества цементного вяжущего вещества а).

Источник карбоната может представлять собой неорганический карбонат, имеющий растворимость в воде, составляющую 0,1 г·л<sup>-1</sup> или более.

"Неорганический карбонат" предназначен для обозначения соли угольной кислоты, т.е., соли, которая характеризуется присутствием карбонат-иона (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и/или гидрокарбонат-иона (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

В одном варианте осуществления неорганический карбонат, соответственно, может быть выбран из карбонатов щелочных металлов, таких как карбонат калия, карбонат натрия, бикарбонат натрия или карбонат лития, а также из карбонатов щелочно-земельных 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 смеси, предпочтительно из этиленкарбоната, пропиленкарбоната, и глицеринкарбоната или их смеси и, в частности, из этиленкарбоната и/или пропиленкарбоната. Смеси неорганических карбонатов и органических карбонатов также могут применяться.

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 примерно от 1:1 до примерно 1:4.

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

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

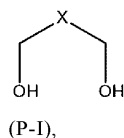
"Полиол" предназначен для обозначения соединения, имеющего по меньшей мере две спиртовые гидроксильные группы в своей молекуле, например 3, 4, 5 или 6 спиртовых гидроксильных групп. Полиолы, имеющие соседние гидроксильные группы, являются предпочтительными. Полиолы, имеющие по меньшей мере три гидроксильные 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 мас.% добавляют 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1 моль/л и 50 мл водного раствора NaAlO<sub>2</sub> с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl<sub>2</sub> 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.

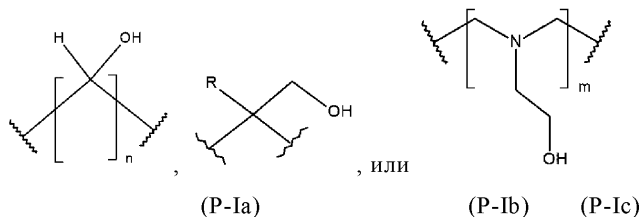
Испытание выявляет осаждение алюмината кальция по помутнению. Изначально испытуемый раствор является прозрачным раствором. Прозрачный испытуемый раствор титруют водным раствором CaCl<sub>2</sub> с постоянной скоростью дозировки, например 2 мл/мин, как описано выше. При непрерывном добавлении CaCl<sub>2</sub> осаждение алюмината кальция приводит к изменению оптических свойств испытуемого раствора в результате помутнения. Конечная точка титрования, выраженная как максимальная концентрация кальция (в виде Ca<sup>2+</sup>) 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, причем он не содержит карбоксильной группы (COOH) в своей молекуле.

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



в которой X представляет собой



причем

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 сахарады включают моносахариды, такие как глюкоза и фруктоза; дисахариды, такие как лактоза и сахароза; трисахариды, такие как рафиноза; и растворимые в воде полисахариды, такие как амилоза и мальтодекстрины. Моносахариды и дисахариды, в частности, сахароза, являются особенно предпочтительными.

В другом предпочтительном варианте осуществления полиол д) выбирают из соединений, состоящих только из углерода, водорода, и кислорода, и причем он не содержит ни карбоксильной группы ( $\text{COOH}$ ), ни карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ) в своей молекуле. Понятно, что термин "карбонильная группа" охватывает таутомерную форму  $\text{C}=\text{O}$  группу, 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.

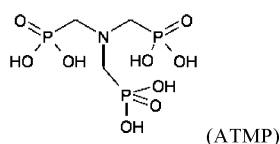
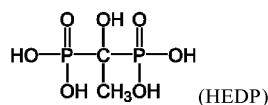
Димеры или тримеры обозначают соединения, в которых две или три молекулы общей формулы (P-I) связаны посредством мостика простого эфира и которые формально получают в результате реакции конденсации с удалением одной или двух молекул воды. Примеры димеров и тримеров соединений формулы (P-I) включают дипентаэритритол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

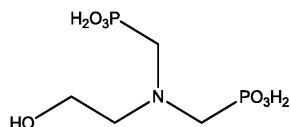
В соответствии с изобретением, строительный состав содержит созамедлитель ж), выбранный из (ж-1)  $\alpha$ -гидроксимонокарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их солей и их смесей. В особенно предпочтительном варианте осуществления созамедлитель ж) содержит (ж-1)  $\alpha$ -гидроксимонокарбоновые кислоты и/или их соли.

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

Подходящие  $\alpha$ -гидроксимонокарбоновые кислоты или их соли (ж-1) включают гликолевую кислоту, глюконовую кислоту и их соли и их смеси. Глюконат натрия является особенно предпочтительными.

Подходящие фосфоновые кислоты и их соли (ж-2) представляют собой, в частности, полифосфоновые кислоты и их соли, и включают 1-гидроксиэтилен-1,1-дифосфоновую кислоту (HEDP), амино-трис(метиленфосфоновую кислоту) (ATMP) или [[(2-гидроксиэтил)имино]бис(метилен)]бисфосфоновую кислоту, и их соли и их смеси. Соответствующие химические формулы предпочтительных ди- или трифосфонатов приведены далее:





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

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

Под термином поликарбоновая кислота, как его используют в этой заявке, обозначает соединение или полимер, имеющий две или несколько карбоксильных групп 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 и акриловой кислоты и сополимер этилена и 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 (АТБС), при этом АТБС является особенно предпочтительным. Является возможным, что в сополимерах содержится еще один из упомянутых выше мономеров, содержащих сульфо- или сульфонатные группы.

Как правило, молекулярная масса полимерных карбоновых кислот находится в диапазоне от 1000 до 30000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 10 000 г/моль. Молекулярную массу устанавливают с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ), как указано подробно в экспериментальной части.

Соответственно, полимерные карбоновая кислота или их 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 то, 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, поскольку 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 присоединены 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, 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, причем катион поливалентного металла присутствует в суперсте-

хиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катиона, из расчета суммы анионных и анионогенных групп полимерного диспергирующего вещества,

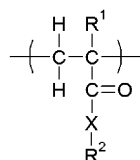
сульфонируемые меламино-формальдегидные конденсаты,  
лигносульфонаты,

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 полиэфигов, 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, которое может быть преобразовано 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,

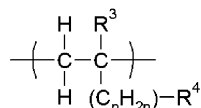
в которой

$\text{R}^1$  представляет собой H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  алкил,  $\text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{CH}_2\text{CO-X-R}^{3A}$ , предпочтительно H или метил;

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

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

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



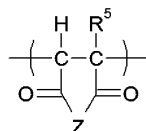
Ib,

в которой

$\text{R}^3$  представляет собой H или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил, предпочтительно H или метил;

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

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



Ic,

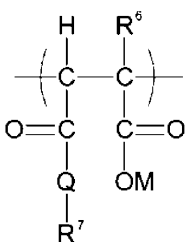
в которой

$\text{R}^5$  представляет собой H или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил, предпочтительно H;

Z представляет собой O или  $\text{NR}^7$ ;

$\text{R}^7$  представляет собой H,  $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OH}$ ,  $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-PO}_3\text{M}_2$ ,  $(\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1})\text{-OPO}_3\text{M}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$  или  $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$  и

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



Id,

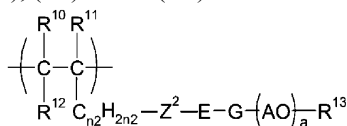
в которой

R<sup>6</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, предпочтительно H;Q представляет собой NR<sup>7</sup> или O;R<sup>7</sup> представляет собой H, (C<sub>n1</sub>H<sub>2n1</sub>)-OH, (C<sub>n1</sub>H<sub>2n1</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>n1</sub>H<sub>2n1</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> или (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,

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

где каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

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



IIa,

в которой

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> и R<sup>12</sup> независимо друг от друга представляют собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, предпочтительно H или метил;Z<sup>2</sup> представляет собой O или S;E представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкилен, циклогексилен, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 1,2-фенилен, 1,3-фенилен или 1,4-фенилен;

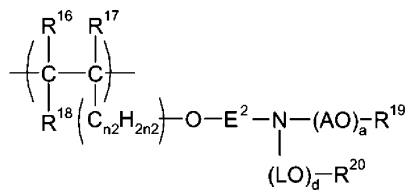
G представляет собой O, NH или CO-NH или

E и G вместе представляют собой химическую связь;

A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен;

n2 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<sup>13</sup> представляет собой H, неразветвленную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильную группу, CO-NH<sub>2</sub> или COCH<sub>3</sub>;

IIb,

в которой

R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> и R<sup>18</sup> независимо друг от друга представляют собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, предпочтительно H;E<sup>2</sup> представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкилен, циклогексилен, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 1,2-фенилен, 1,3-фенилен или 1,4-фенилен, или представляет собой химическую связь;A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен;

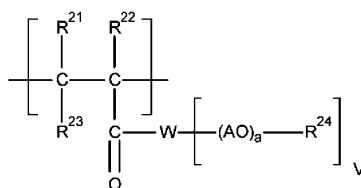
n2 представляет собой 0, 1, 2, 3, 4 или 5;

L представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-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<sup>19</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил иR<sup>20</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;



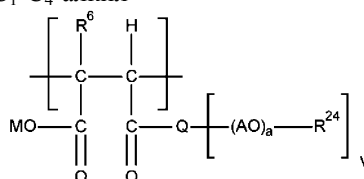
IIc,

в которой

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> и R<sup>23</sup> независимо представляют собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, предпочтительно H;W представляет собой O, NR<sup>25</sup>, или представляет собой N;V представляет собой 1, если W=O или NR<sup>25</sup> и представляет собой 2, если W=N;A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен;

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

100;

R<sup>24</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;R<sup>25</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил

IIд,

в которой

R<sup>6</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, предпочтительно H;Q представляет собой NR<sup>10</sup>, N или O;V представляет собой 1, если Q=O или NR<sup>10</sup> и представляет собой 2; если Q=N;R<sup>10</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен; и

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

100;

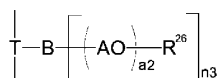
где каждая M независимо представляет собой H или эквивалент катиона.

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. Получение диспергирующих веществ, например, описано в EP 0894811, EP 1851256, EP 2463 314 и EP 0753488.

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

Более предпочтительно диспергирующее вещество выбирают из группы поликарбоксилатных простых эфиров (PCE). В PCE, анионные группы 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;

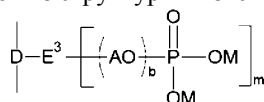
B представляет собой N, NH или O, при условии, что n3 представляет собой 2, если B представляет собой N, и n3 представляет собой 1, если B представляет собой NH или O;

A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен;

a2 представляет собой целое число от 1 до 300;

R<sup>26</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкил, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкил, арил, или гетероарил, имеющий 5-10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

где структурное звено (IV) выбирают из структурных звеньев (IVa) и (IVb)



IVa,

где

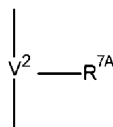
D представляет собой фенил, нафтил или гетероарил, имеющий 5-10 кольцевых атомов, из которых 1 или 2 атома представляют собой гетероатомы, выбранные из N, O и S;

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

A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен или CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкилен;

b представляет собой целое число от 0 до 300;

M независимо представляет собой H или эквивалент катиона



IVb,

где

V представляет собой фенил или нафтил, и необязательно замещен 1 или двумя радикалами, выбранными из R<sup>8</sup>, OH, OR<sup>8</sup>, (CO)R<sup>8</sup>, COOM, COOR<sup>8</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>8</sup> и NO<sub>2</sub>;

R<sup>7A</sup> представляет собой COOM, OCH<sub>2</sub>COOM, SO<sub>3</sub>M или OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>;

M представляет собой H или эквивалент катиона и

R<sup>8</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, фенил, нафтил, фенил-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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.

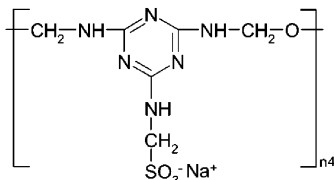
В одном варианте осуществления диспергирующее вещество представляет собой неионный гребенчатый полимер, имеющий углеродсодержащую основную цепь, к которой присоединены боковые гидролизующие группы и боковые цепи простых полиэфиров, при этом гидролизующие группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы. Для удобства структурное звено, содержащее боковую цепь простого полиэфира, представляет собой одну из общих формул (IIa), (IIb), (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 из гидроксипропилакрилата и/или гидроксизтилакрилата. Функциональная группа сложного эфира будет гидролизоваться до (депротонированных) групп кислоты 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 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> или Fe<sup>2+</sup>, и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров. Катион поливалентного металла присутствует в суперстехиометрическом количестве, в пересчете на эквиваленты катионов, из расчета суммы анионных и анионогенных групп полимерного диспергирующего вещества. Такие диспергирующие вещества более подробно описаны в WO 2014/013077 A1, которая включена в эту заявку посредством ссылки.

Подходящими сульфонированными меламино-формальдегидными конденсатами являются те, ко-

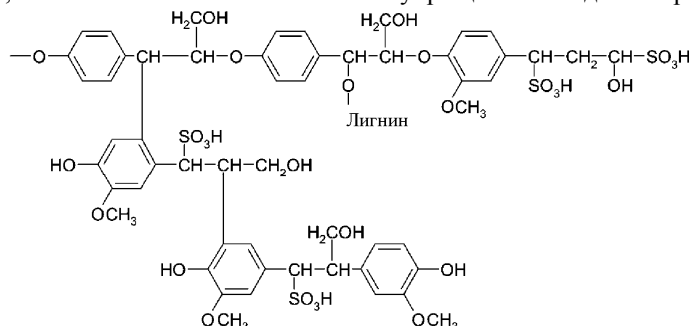


торые часто применяются в качестве пластифицирующих добавок для гидравлических вяжущих веществ (которые также называют MFS смолами). Сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты и их изготовление, например, описаны в CA 2172004 A1, DE 4411797 A1, US 4430469, US 6555683 и CH 686186, а также в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5e изд., т. A2, стр. 131 и в Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science and Technology, 2. изд., стр. 411, 412. Предпочтительные сульфонированные меламино-формальдегидные конденсаты охватывают (очень упрощенные и идеализированные) звенья формулы



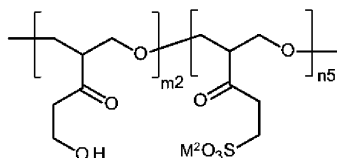
в которой  $n_4$  обычно составляет от 10 до 300. Молярная масса предпочтительно находится в диапазоне от 2500 до 80000. Дополнительно в сульфонированные меламиновые звенья возможно посредством конденсации включать другие мономеры. Особенно подходящей является мочевины. Кроме того, посредством конденсации 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 качестве побочных продуктов в бумажной промышленности. Они описаны в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. A8, стр. 586, 587. Они включают звенья очень упрощенной и идеализированной формулы



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

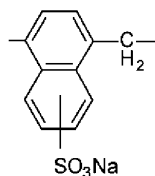
Подходящие сульфонированные кетано-формальдегидные конденсаты представляют собой продукты, включающие монокетон или дикетон в качестве кетонного компонента, предпочтительно ацетон, бутанон, пентанон, гексанон или циклогексанон. Конденсаты этого типа известны и, например, описаны в WO 2009/103579. Сульфонированные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



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

Подходящие сульфонированные нафталино-формальдегидные конденсаты представляют собой

продукты, полученные в результате сульфирования нафталина, и его последующей поликонденсации с формальдегидом. Они описаны в ссылках, включая Concrete Admixtures Handbook-Properties, Science and Technology, 2. изд., стр. 411-413, и в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-е изд., т. А8, страницы 587, 588. Они содержат звенья формулы



Обычно получают молярные массы (Mw), находящиеся в диапазоне от 1000 до 50 000 г/моль. Более того также возможно посредством конденсации включать другие ароматические звенья, такие как галловая кислота, аминобензолсульфоновая кислота, сульфаниловая кислота, фенолсульфоновая кислота, анилин, аммонийбензойная кислота, диалкоксибензолсульфоновая кислота, диалкоксибензойная кислота, пиридин, пиридинмоносульфоновая кислота, пиридиндисульфоновая кислота, пиридинкарбонная кислота и пиридиндикарбонная кислота. Примерами подходящих сульфированных β-нафталиноформальдегидных 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.

Подходящие фосфонатсодержащие диспергирующие вещества являются веществами в соответствии со следующей формулой:



в которой

R представляет собой H или углеводородный остаток, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-алкильный радикал, A<sup>2</sup> независимо представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-алкилен, предпочтительно этилен и/или пропилен, наиболее предпочтительно этилен,

n<sub>6</sub> представляет собой целое число от 5 до 500, предпочтительно 10-200, наиболее предпочтительно 10-100, и

M представляет собой H, щелочной металл, 1/2 щелочно-земельный 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. к 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. Мелкодисперсные 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. Как правило, достаточно оценить следующие цементирующие продукты гидратации: этtringит, поргландит, сингениг. Присутствие и концентрации указанных цементирующих продуктов гидратации можно определить посредством уточнения Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). Это означает, что строительный состав обычно не хранится в условиях высокой влажности. Мы полагаем, что в противном случае, этtringит в числе других цементирующих продуктов гидратации образуется уже в порошкообразном составе. Хотя указанные кристаллы этtringита разрушаются во время смешивания строительного состава с водой во время применения, регулирование образования этtringита, который обеспечивается изобретением, менее заметен. Таким образом, следует избегать хранения строительного состава в условиях высокой влажности.

Изобретение также относится к строительному составу в свежесмешанном виде, т.е. смешанном с водой. Количество воды находится в диапазоне от 120 до 225 л на м<sup>3</sup>, предпочтительно 130-180 л на м<sup>3</sup>, 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 вес кладки, расположенной над ним. Термин "бетон" обозначает строительный раствор, к которому добавлены крупнозернистые заполнители, т.е. заполнители с диаметром, составляющим более 5 мм.

Предпочтительно заполнитель з) присутствует в количестве, составляющем 500-1900 кг на м<sup>3</sup>, предпочтительно 700-1700 кг на м<sup>3</sup>, 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 строительный состав можно получить посредством смешивания порошкообразного компонента С, содержащего цементное вяжущее вещество а) и источник сульфата г), и жидкого водного компонента W, причем регулятор образования этtringита е) содержится в одном или обоих компонентах С и W. Полиол д) и созамедлитель ж) предпочтительно содержатся в компоненте W. Необязательный посторонний источник алюмината в) предпочтительно содержится в компоненте С.

Последовательность добавления мелкодисперсного материала б) зависит в основном 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 этtringита, что произошло бы, если бы цементное вяжущее вещество а) подвергалось воздействию воды без одновременного присутствия регулятора образования этtringита е).

В применяемом на практике варианте осуществления регулятор образования этtringита е), полиол д) и созамедлитель ж) растворяют в части воды для затворения и добавляют мелкодисперсный материал б). Впоследствии в смесь добавляют предварительно приготовленную смесь цементного вяжущего вещества а), источника сульфата г) и необязательно постороннего источника алюмината в). Затем добавляют остальную часть воды для регулирования консистенции.

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 за короткое время после заливки. Следовательно, возможно раннее извлечение из формы, что обеспечивает высокую скорость цикла извлечения из формы без ущерба для 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, текущие 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, не дающие усадки цементные растворы, цементные растворы для плитки, нагнетаемые цементные растворы, цементные растворы для ветряных электростанций (цементные растворы для ветряных турбин), цементные растворы для крепления, текущие 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.

Фиг. 1 показывает график зависимости сигнала фототока в мВ в зависимости от времени дозирования CaCl<sub>2</sub> в испытании на осаждение алюмината кальция в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

## Методы

### Метод испытаний-осадка мини-конуса для строительных растворов

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 основа-

ния: 10 см, ширина верха: 5 см). 2 л водного свежесмешанного строительного состава наполняли в мини-конус для испытания на осадку. Конус заполняли полностью сразу же после смешивания. После этого, конус помещали на плоскую поверхности, поднимали и измеряли осадку смеси строительного раствора. Осадку всех смесей доводили до 11 см, регулируя дозировку суперпластификатора с тем, чтобы обеспечить возможность сравнения.

#### **Метод испытаний-осадка конуса для бетона**

Применяемый метод является аналогичным методу DIN EN 12350-2. Осадку конуса всех смесей доводили до 22 см, регулируя дозировку суперпластификатора с тем, чтобы обеспечить возможность сравнения.

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

Метод испытаний-развитие ранней прочности для бетоны Каждую из доведенных до нужного состояния бетонных смесей наполняли стальные кубики для бетона (15/15/15см) и через 3 ч при температуре 20°C и относительной влажности, составляющей 65%, получали отвержденный бетонный кубик. Отвержденный бетонный кубик извлекали из формы и через 3 ч измеряли прочность на сжатие в соответствии с DIN EN 12390-3. Метод испытаний-развитие конечной прочности для бетонов Каждую из доведенных до нужного состояния бетонных смесей наполняли в стальные кубики для бетона (15/15/15см) и через 3 ч при температуре 20°C и относительной влажности, составляющей 65 %, получали отвержденный бетонный кубик. Отвержденный бетонный кубик извлекали из формы и хранили на протяжении 7 дней при температуре 20°C в водяной бане, и дополнительно 21 день при температуре 20°C и относительной влажности, составляющей 65%, в климатической камере. Прочность на сжатие измеряли через 28 дней в соответствии с DIN EN 12390-3.

#### **Метод испытаний-время схватывания**

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

#### **Метод испытаний-долговечность**

Водопоглощение определяли аналогично методу DIN 12390-9. Образцы хранили в климатической камере на протяжении 28 дней и после этого подвергали воздействию воды. Водопоглощение на протяжении периода в 7 дней определяли в % по сравнению с сухим образцом.

Образование окалины после 28 циклов, свидетельствующее об устойчивости к замораживанию и оттаиванию, определяли в соответствии с DIN 12390-9 (CDF-испытание).

Для определения удельного сопротивления бетонные кубики, отверждавшиеся на протяжении 28 дней, которые были получены выше, помещали в воду на протяжении 2 дней. Удельное сопротивление измеряли с помощью прибора Resipod от компании Proceq на двух противоположных влажных поверхностях бетонных кубиков и вычисляли среднее значение.

Для определения глубины карбонизации бетонные кубики, которые отверждались на протяжении 28 дней, которые были получены выше, хранили в камере карбонизации при температуре 20°C, относительной влажности, составляющей 65%, и атмосфере, содержащей 4% диоксида углерода, на протяжении 28 дней. Впоследствии, бетонные кубики раскалывали на части, и на поверхность разлома распыляли фенолфталеин. Фронт карбонизации определяли в соответствии с DIN EN 12390-10.

#### **Метод испытаний - испытание на осаждение алюмината кальция**

Для испытания осаждение алюмината кальция, применяли модуль автоматического титрования (Titrand 905, доступный от компании Metrohm), оснащенный высокоэффективным рН-электродом (iUnitrode с температурным датчиком Pt1000, доступный от компании Metrohm) и фотодатчиком (Spectrosense 610 нм, доступный от компании Metrohm). Сначала раствор из 400 мл водного раствора полиола концентрацией 1 мас.%, подлежащего исследованию, и 20 мл водного раствора NaOH концентрацией 1 моль/л уравнивали на протяжении 2 мин в условиях перемешивания в модуле автоматического титрования. Затем к нему добавляли 50 мл водного раствора NaAlO<sub>2</sub> концентрацией 25 ммоль/л, с последующим уравниванием на протяжении следующих 2 мин, получая по сути прозрачный испытуемый раствор. На следующей стадии испытуемый раствор титруют 0,5 моль/л водного раствора CaCl<sub>2</sub>, который дозируют с постоянной скоростью, составляющей 2 мл/мин. В течение всего эксперимента температуру поддерживают постоянной при температуре 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 CaCl<sub>2</sub>. На графике точку начала определяют как пересечение касательной базовой линии с касательной к кривой после перегиба кривой.

#### **Примеры**

Сравнительный пример: Свойства полиолов, препятствующие осаждению алюмината кальция

Разные полиолы оценивали на предмет их свойств осаждения в испытании на осаждение алюмината кальция. Результаты показаны в Таблице, которая приведена далее. Для контроля применяли 400 мл би-

дистиллированной воды вместо 400 мл водного раствора полиола с концентрацией 1 мас.%. Конечную точку титрования, выраженную как максимальная концентрация кальция (в виде  $\text{Ca}^{2+}$ ) до начала помутнения, вычисляют по времени, прошедшему до точки начала. Фиг. 1 показывает график сигнала фототока в мВ в зависимости от времени дозирования  $\text{CaCl}_2$ . Кривая а) на фиг. 1 показывает результаты в отсутствие полиола ("контроль"). Кривая б) Фиг. 1 показывает результаты для добавление 1 % триэтаноламина. Для кривой б), показаны первая касательная 1, которую называют "касательной базовой линией", и вторая касательная 2. На основании касательной базовой линии 1 и второй касательной 2, точку начала в секундах можно определить как пересечение касательной базовой линии 1 со второй касательной 2.

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

Ал 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 виде поликонденсата глиоксиловой кислоты и мочевины. Общие количества доступного алюмината на 100 г разных цементах, которые применяли, указаны в таблицах ниже. Количество доступного алюмината в цементном вяжущем веществе определяли посредством уточнения Ритвельда порошковой рентгенограммы (XRD). оценивали только минеральные фазы C3A и C4AF.

Изготавливали смеси строительных растворов 1-13, доводили до одинаковой осадки конуса, и измеряли их развитие ранней прочности и прочность по истечении 28 дней. Кроме того, изготавливали бетонные смеси 14 -20, доводили до одинаковой осадки конуса, и определяли их развитие ранней прочности и прочность по истечении 28 дней.

#### 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 65% относительной влажности. Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины, глюконат натрия,  $\text{NaHCO}_3$  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.

#### Метод смешивания - бетонные смеси

Щебень (2-16 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 65% относительной влажности. Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины, глюконат натрия,  $\text{NaHCO}_3$  и суперпластификатор на основе поликарбоксилата (Master Suna SBS 8000 или Master Glenium ACE 430, оба доступные 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) и известняк добавляли в смеситель Remat объемом 20 л. К нему добавляли жидкий водный компонент, и смесь перемешивали на протяжении 4 мин со скоростью 60 об/мин для получения водного свежесмешанного строительного состава.

Таблица 1. Смеси строительных растворов

Смесь строительного раствора #	1	2	3	4	5	6
CEM I 52.5 R [кг/м <sup>3</sup> ]	275	275	275	275	276	276
Песок (0 - 4 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	1349	1317	1354	1352	1343	1344
Щебень (2 - 5 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	300	294	302	301	299	300
Доступный алюминат от CEM I 52.5 R (моль/100 г цемента)	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,084 [3]
Удельная площадь поверхности по Блейну [см <sup>2</sup> /г]	5000	5000	5000	5000	5000	4800
Летучая зола (Dv90: 94 мкм) [кг/м <sup>3</sup> ]	275	275	0	0	0	0
Порошок известняка (Dv90: 26 мкм) [кг/м <sup>3</sup> ]	0	0	275	275	276	276
Вода [л/м <sup>3</sup> ]	158	173	173	173	183	183
Ангидрит (САВ 30) [мас. %]	15	15	15	15	15	15
Аморфный Al(OH) <sub>3</sub> [мас. %]	0	0	0	3	0	0
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату	0,61	0,61	0,61	0,72	0,61	0,60
Master Supa SBS 8000 [мас. %] [1]	0,38	0,25	0,28	0,33	0,3	0,3
Глицерин [мас. %]	1,5	2	2	1,5	2	2
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] [1]	1	1	1	1	1	0,67
NaHCO <sub>3</sub> [мас. %]	0,37	0,5	0,5	0,75	0,5	0,5
Глюконат натрия [мас. %]	0,077	0,077	0,077	0,1	0,077	0,077
Время схватывания [мин]	30	30	30	20	65	95
Прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	16	14	14	17,5	15	10

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] Karlstadt CEM I 52.5 R

[3] Couvrot CEM I 52.5 R

Смесь строительного раствора #	7	8	9	10	11	12	13*
CEM I 52.5 R [кг/м³]	276	276	386	386	386	386	386
Песок (0 - 4 мм) [кг/м³]	1345	1343	1337	1337	1341	1339	1337
Щебень (2 - 5 мм) [кг/м³]	300	299	298	298	299	298	298
Доступный алюминат (моль/100 г цемента)	0,075 [4]	0,067 [5]	0,092 [2]	0,084 [3]	0,075 [4]	0,067 [5]	0,022 [6]
Удельная площадь поверхности по Блейну [см²/г]	4500	5200	5000	4800	4500	5200	3900
Летучая зола (Dv90: 94 мкм) [кг/м³]	0	0	0	0	0	0	0
Порошок известняка (Dv90: 26 мкм) [кг/м³]	276	276	166	166	166	166	166
Вода [л/м³]	183	183	183	183	183	183	183
Ангидрит (САВ 30) [мас. %]	15	15	15	15	15	15	15
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату	0,53	0,48	0,61	0,60	0,53	0,48	0,17
Master Suna SBS 8000 [мас. %] <sup>[1]</sup>	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Глицерин [мас. %]	2	2	2	2	2	2	2
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] <sup>[1]</sup>	1	1	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
NaHCO <sub>3</sub> [мас. %]	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
Время схватывания [мин]	110	150	50	40	75	145	105
Прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	6	5	24	20	16	4	0

\* сравнительный пример

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] Karlstadt CEM I 52.5 R

[3] Couvrot CEM I 52.5 R

[4] Burglengenfeld CEM I 52.5 R

[5] Spinner CEM I 52.5 R

[6] Aalborg White CEM I 52.5 R

Таблица 2. Бетонные смеси

Бетонная смесь #	14	15	16	17	18*	19*	20*
CEM I 52.5 R [кг/м <sup>3</sup> ]	200	200	280	280	400	400	400
Песок (0 - 4 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	941	941	936	936	895	783	783
Щебень (2 - 16 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	939	939	934	934	892	781	781
Доступный алюминат (моль/100 г цемента)	0,092 [2]	0,084 [3]	0,084 [3]	0,075 [4]	0,092 [2]	0,092 [2]	0,084 [3]
Удельная площадь поверхности по Блейну [см <sup>2</sup> /г]	5000	4800	4800	4500	5000	5000	4800
Порошок известняка (Dv90: 26 мкм) [кг/м <sup>3</sup> ]	200	200	120	120	50	50	50
Вода [л/м <sup>3</sup> ]	126	126	126	126	160	252	252
Соотношение воды/цементного вяжущего вещества	0,63	0,63	0,45	0,45	0,4	0,63	0,63
Ангидрит (САВ 30) [мас. %]	15	15	15	15	0	0	0
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату	0,61	0,60	0,60	0,53	2,02	2,02	2,08
Master Suna SBS 8000 [мас. %] <sup>[1]</sup>	0,4	0,3	0,3	0,24	0	0	0
Master Glenium ACE 430 [мас. %] <sup>[1]</sup>	0	0	0	0	0,22	0	0
Глицерин [мас. %]	2	2	2	2	0	0	0
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] <sup>[1]</sup>	1	0,66	0,66	0,66	0	0	0
NaHCO <sub>3</sub> [мас. %]	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0
Глюконат натрия [мас. %]	0,077	0,077	0,077	0,077	0	0	0
Прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	15	10	20	16	0	0	0
Прочность на сжатие через 28 дней [МПа]	92	80	97	101	94	53	52
Время схватывания [мин]	30	50	40	75	> 120	> 120	> 120

\* сравнительный пример

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] Karlstadt CEM I 52.5R

[3] Couvrot CEM I 52.5 R

[4] Burglengenfeld CEM I 52.5 R



Бетонная смесь #	21*	22	23	24	25
СЕМ I 52.5 R [кг/м <sup>3</sup> ]	180	220	280	320	180
Песок (0 - 4 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	967	965	963	961	967
Щебень (2 - 16 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	909	908	905	904	910
Доступный алюминат (моль/100 г цемента)	0,064 [7]	0,064 [7]	0,064 [7]	0,064 [7]	0,092 [2]
Удельная площадь поверхности по Блейну [см <sup>2</sup> /г]	5200	5200	5200	5200	5000
Порошок известняка (Dv90: 26 мкм) [кг/м <sup>3</sup> ]	220	180	120	80	220
Вода [л/м <sup>3</sup> ]	126	126	126	126	126
Соотношение воды/цементного вяжущего вещества	0,70	0,58	0,45	0,40	0,70
Ангидрит (САВ 30) [мас. %]	15	15	15	15	15
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату	0,47	0,47	0,47	0,47	0,61
Master Suna SBS 8000 [мас. %] [1]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Master Glenium ACE 430 [мас. %] [1]	0	0	0	0	0
Глицерин [мас. %]	2	2	2	2	2
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] [1]	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
NaHCO <sub>3</sub> [мас. %]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Глюконат натрия [мас. %]	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	5	6	9	11	11
Прочность на сжатие через 28 дней [МПа]	64	74	87	96	70
Время схватывания [мин]	45	40	50	75	5

\* сравнительный пример

[1] дозировка в пересчете на активное вещество

[2] Karlstadt CEM I 52.5R

[7] MilkeCEM I 52.5 R

[8] Karlstadt CEM I 52,5 N

Бетонная смесь #	26	27	28	29	30*	31	32
СЕМ I 52.5 R [кг/м <sup>3</sup> ]	180	200	200	280 [9]	280 [10]	200	200
Песок (0 - 4 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	966	965	965	963	963	941	941
Щебень (2 - 16 мм) [кг/м <sup>3</sup> ]	909	908	908	905	905	939	939
Доступный алюминат (моль/100 г цемента)	0,092 [8]	0,092 [8]	0,092 [2]	0,050 [9]	0,036 [10]	0,092 [2]	0,084 [3]
Удельная площадь поверхности по Блейну [см <sup>2</sup> /г]	3800	3800	5000	4719	4290	5000	4800
Порошок известняка (Dv90: 26 мкм) [кг/м <sup>3</sup> ]	220	200	200	120	120	200	200
Вода [л/м <sup>3</sup> ]	126	126	126	126	126	126	126
Соотношение воды/цементного вяжущего вещества	0,70	0,63	0,63	0,45	0,45	0,63	0,63
Ангидрит (САВ 30) [мас. %]	15	15	5	15	15	15	15
Молярное соотношение всего доступного алюмината к сульфату	0,61	0,61	1,11	0,76	0,57	0,61	0,60
Master Suna SBS 8000 [мас. %] [1]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
Master Glenium ACE 430 [мас. %] [1]	0	0	0	0	0	0	0
Глицерин [мас. %]	2	2	2	2	2	2	2
Поликонденсат глиоксиловой кислоты и мочевины [мас. %] [1]	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	1	0,66
NaHCO <sub>3</sub> [мас. %]	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	0
Лимонная кислота [мас. %]	0	0	0	0	0	0,077	0,077
Прочность на сжатие через 3 ч [МПа]	10	13	5	7	4	12	8
Прочность на сжатие через 28 дней [МПа]	60	65	73	86	81	69	70
Время схватывания [мин]	7	8	7	40	25	4	7

\* сравнительный пример

[1] дозировка в пересчете на активное вещество [2] Karlstadt CEM I 52.5 R

[3] Couvrot CEM I 52.5 R [8] Karlstadt CEM I 52,5 N

[9] 186 кг/м<sup>3</sup> Milke CEM I 52.5 R + 94 кг/м<sup>3</sup> Aalborg White CEM I 52.5 R

[10] 94 кг/м<sup>3</sup> Milke CEM I 52.5 R + 186 кг/м<sup>3</sup> Aalborg White CEM I 52.5 R

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

Для выбранных бетонных смесей проводили испытания на долговечность.

Таблица 3. Испытания на долговечность при соотношении воды/цементного вяжущего вещества, составляющем 0,63

Бетонная смесь #	14	15	19*	20*
Водопоглощение после 28 дней [ %]	0,52	0,9	1,01	1,40
Образование окарины после 28 циклов [г/м <sup>2</sup> ]	2645	2590	5420	4948
Удельное сопротивление [кОм см]	8,3	8,3	2,2	5,2
Глубина карбонизации [мм]	4	5	8	5

\* сравнительный пример

Очевидно, что бетонные смеси 14 и 15 в соответствии с изобретением демонстрируют наиболее высокое водопоглощение и образование окарины, чем сравнительные смеси 19 и 20, а также более высокое удельное сопротивление и сопоставимую или благоприятно уменьшенную глубину карбонизации.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Строительный состав с пониженным содержанием цемента, содержащий:

а) цементное вяжущее вещество, которое включает 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 180-400 кг на  $\text{м}^3$  свежесмешанного строительного состава;

б) мелкодисперсный материал, имеющий  $Dv90$ , составляющий менее 200 мкм, выбранный из активируемых щелочью вяжущих веществ, порошков горных пород и неорганических пигментов или их смесей, в общем количестве, составляющем 20-200 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а);

в) источник сульфата и

г) 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, 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 на  $\text{м}^3$  свежесмешанного состава,

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

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

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

при этом строительный состав дополнительно содержит:

д) регулятор образования этtringита, содержащий (I) глиоксидовую кислоту, соль глиоксидовой кислоты и/или производное глиоксидовой кислоты, выбранное из конденсата глиоксидовой кислоты и аддукта глиоксидовой кислоты; и (II) по меньшей мере один из (II-а) источник бората и (II-б) источник 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  $25^\circ\text{C}$ , органических карбонатов и их смесей; и

е) созамедлитель, выбранный из (ж-1)  $\alpha$ -гидроксимоникарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфоновых кислот и их солей, (ж-3) поликарбоновых кислот и их солей и их смесей.

2. Строительный состав с пониженным содержанием цемента, содержащий:

а) цементное вяжущее вещество, которое включает 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 180-400 кг на  $\text{м}^3$  свежесмешанного строительного состава;

б) мелкодисперсный материал, имеющий  $Dv90$ , составляющий менее 200 мкм, выбранный из активируемых щелочью вяжущих веществ, порошков горных пород и неорганических пигментов, или их смесей, в общем количестве, составляющем 20-200 частей по массе, из расчета 100 частей по массе цементного вяжущего вещества а);

в) посторонний источник алюмината;

г) источник сульфата и

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 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 на  $\text{м}^3$  свежесмешанного состава,

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

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

и 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) глиоксидовую кислоту, соль глиоксидовой кислоты и/или производное глиоксидовой кислоты, выбранное из конденсата глиоксидовой кислоты и аддукта глиоксидовой кислоты; и (II) по меньшей мере один из (II-а) источник бората и (II-б) источник 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  $25^\circ\text{C}$ , органических карбонатов и их

смесей; и

ж) созамедлитель, выбранный из (ж-1)  $\alpha$ -гидроксимонокарбоновых кислот и их солей, (ж-2) фосфорных 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 C3A, C4AF и C12A7, в частности C3A и C4AF.

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 активируемое щелочью вяжущее вещество выбирают из скрытых гидравлических вяжущих веществ и пуццолановых вяжущих веществ.

7. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем порошок горных пород представляет собой силикатный или карбонатный порошок горных пород, предпочтительно выбранный из известняка, доломита, базальта и кварцевого порошка.

8. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем неорганический пигмент выбирают из оксидов железа, диоксида титана, кобальт-хром-алюминиевых шпинелей и оксидов хрома(III).

9. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем мелкодисперсный материал имеет Dv90, составляющий менее 150 мкм.

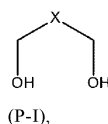
10. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем посторонний источник алюмината в) выбирают из не содержащих кальция источников алюмината, таких как соли алюминия(III), комплексы алюминия(III), кристаллический гидроксид алюминия, аморфный гидроксид алюминия; а также из содержащих кальций источников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

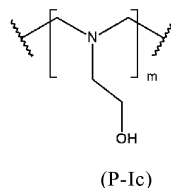
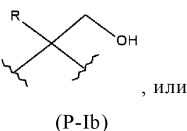
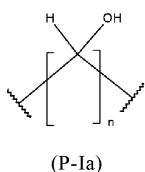
12. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем цементное вяжущее вещество а) имеет удельную площадь поверхности по Блейну, составляющую по меньшей мере 4500 см<sup>2</sup>/г.

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 NaAlCO<sub>2</sub> с концентрацией 25 ммоль/л, титруют водным раствором CaCl<sub>2</sub> с концентрацией 0,5 моль/л при температуре 20°C, ингибируют осаждение алюмината кальция до концентрации кальция 75 частей на миллион, предпочтительно 90 частей на миллион.

14. Состав 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)



в которой X представляет собой



где

R представляет собой -CH<sub>2</sub>OH, -NH<sub>2</sub>,

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 конденсат глиоксиловой кислоты представляет собой конденсат амина и глиоксиловой кислоты, предпочтительно конденсат меламина и глиоксиловой кислоты, конденсат мочевины и глиоксиловой кислоты, конденсат меламина, мочевины и глиоксиловой кислоты и/или конденсат полиакриламида и глиоксиловой кислоты.

16. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем глиоксиловая кислота, соль глиоксиловой кислоты и/или конденсат глиоксиловой кислоты (I) присутствует 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 карбоната калия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната лития и карбоната магния и органиче-

ский карбонат выбирают из этиленкарбоната, пропиленкарбоната и глицеринкарбоната.

18. Состав по одному из предыдущих пунктов, причем источник карбоната (II-6) 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  $\alpha$ -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, при этом гидролизуемые группы при гидролизе высвобождают сцепляющиеся с цементом группы,

коллоидно-дисперсных препаратов катионов поливалентных металлов, таких как  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  или  $Fe^{2+}$ , и полимерного диспергирующего вещества, которое содержит анионные и/или анионогенные группы и боковые цепи простых полиэфиров, и 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.% цементирующих продуктов гидратации, из расчета общей массы строительного состава.

26. Состав по одному из предыдущих пунктов в свежесмешанном виде, содержащем воду в количестве, составляющем 120-225 л на  $m^3$ , предпочтительно 130-180 л на  $m^3$ , свежесмешанного строительного состава.

27. Состав по п.26, демонстрирующий прочность на сжатие через 3 ч в соответствии с DIN EN 196-1, составляющую по меньшей мере 10 МПа при температуре 20°C.

