

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
2. März 2017 (02.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/032719 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 40/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/069731

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2016 (19.08.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15181990.1 21. August 2015 (21.08.2015) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: GAEDT, Torben; Traunerstr. 23A, 83278
Traunstein (DE). HESSE, Christoph; Erich-Zmarsly-Platz
3, 85560 Ebersberg (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ACCELERATOR COMPOSITION

(54) Bezeichnung : BESCHLEUNIGERZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing a composition suitable as an accelerator for the hardening of cement, wherein the components aa) at least one component selected from the group of hydraulic binders and/or latently hydraulic binders and bb) at least one dispersant suitable for the dispersion of inorganic pigments in water and cc) water are contacted with one another, where the weight ratio of components aa) to cc) is between 1.5:1 and 1:70, where the weight ratio of components aa) to bb) is between 20:1 and 1:2. Further disclosed is the use of the composition obtained as setting accelerator for mixtures in construction chemistry.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, welche sich als Beschleuniger für die Aushärtung von Zement eignet, wobei die Komponenten aa) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Reihe hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und bb) mindestens ein Dispergiermittel, welches für die Dispergierung anorganischer Partikel in Wasser geeignet ist und cc) Wasser, miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu cc) zwischen 1,5 zu 1 und 1 zu 70 liegt, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu bb) zwischen 20 zu 1 und 1 zu 2 liegt. Weiterhin wird die Verwendung der erhaltenen Zusammensetzung als Erhärtungsbeschleunigung für bauchemische Mischungen offenbart.



WO 2017/032719 A1

Beschleunigerzusammensetzung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, welche sich als Beschleuniger für die Aushärtung von Zement eignet.

- Bei der Zementhydratation reagieren die verschiedenen Zementklinkerphasen mit
10 Wasser im Wesentlichen zu den Zementsteinphasen Calciumsilikathydrat, Ettringit, Calcium-Aluminat-Ferrit-Phasen, Monosulfat und Portlandit.

- Aus der WO 2010026155 ist bekannt, die Zementhydratation durch Zugabe von Calciumsilikathydrat-Keimen zu Zement oder in Beton zu beschleunigen. Die
15 Festigkeitsentwicklung eines Zements lässt sich durch die Zugabe von derartigen Calciumsilikathydrat-Keimen beschleunigen. Die Calciumsilikathydrat-Keime werden hierbei durch Umsetzung einer wasserlöslichen Calciumkomponente mit einer wasserlöslichen Siliziumkomponente in wässriger Lösung in Anwesenheit eines wasserlöslichen Kammpolymers hergestellt, welches als Fließmittel für hydraulische
20 Bindemittel geeignet ist.

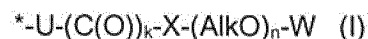
- Aus der DE 694 07 418 ist ein Erstarrungs- und Härtungsbeschleuniger für silikatische, hydraulische Bindemittel bekannt, der insbesondere aus der Hydratation von künstlichen Portland-Zementen, zerkleinerten Portland-Klinkern oder
25 zusammengesetzten Portland-Zementen oder Mischungen der vorgenannten Ausgangsmaterialien hervorgeht. Die Beschleunigungswirkung ist für viele Anwendungen jedoch nicht ausreichend und es müssen größere Mengen dieses Beschleunigers eingesetzt werden, sodass auch die wirtschaftlich sinnvollen Einsatzmöglichkeiten begrenzt sind.

- 30 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung bereitzustellen, welche sich als Erhärtungsbeschleuniger für hydraulisch abbindende Bindemittel eignet und die Frühfestigkeitsentwicklung der hydraulisch abbindenden Bindemittel, insbesondere von
35 Zement, verbessert. Unter Frühfestigkeitsentwicklung ist insbesondere die Druckfestigkeit 6 Stunden nach dem Anmischen mit Wasser des hydraulisch abbindenden Bindemittels oder einer hydraulisch abbindenden Bindemittelmischung zu verstehen. Weiterhin sollte die Zusammensetzung mit günstigen und leicht verfügbaren Rohstoffen wirtschaftlich günstig herstellbar sein.

- 40 Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, welche sich als Beschleuniger für die Aushärtung von Zement eignet, wobei die Komponenten

2

- aa) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Reihe hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und
- bb) mindestens ein Dispergiermittel, welches für die Dispergierung anorganischer Partikel in Wasser geeignet ist und
- 5 cc) Wasser,
- miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu cc) zwischen 1,5 zu 1 und 1 zu 70 liegt und wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu bb) zwischen 20 zu 1 und 1 zu 2 liegt.
- 10 Überraschend hat sich hierbei ergeben, dass nicht nur die gestellte Aufgabe in vollem Umfang gelöst werden konnte, sondern dass die erfindungsgemäß hergestellte Zusammensetzung keine unerwünschten Salze aus dem Herstellungsprozess erhält.
- Weiterhin bevorzugt umfasst bb), das mindestens eine Dispergiermittel, ein
- 15 wasserlösliches Polymer, enthaltend bevorzugt mindestens zwei Monomerbausteine. Es kann aber auch vorteilhaft sein, Copolymere mit drei oder mehr Monomerbausteinen zu verwenden.
- Unter „wasserlösliche Polymere“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden
- 20 Polymere verstanden, welche in Wasser bei 20 °C und Normaldruck eine Löslichkeit von mindestens 1 Gramm pro Liter, insbesondere mindestens 10 Gramm pro Liter und besonders bevorzugt von mindestens 100 Gramm pro Liter aufweisen.
- In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine Dispergiermittel
- 25 Polyethergruppen der Struktureinheit (I),



wobei

- 30 * die Bindungsstelle an das Polymer anzeigt,
- U für eine chemische Bindung oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,
- X Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe NR^1 bedeutet,
- k 0 oder 1 ist,
- 35 n für eine ganze Zahl steht, deren Mittelwert, bezogen auf das Polymer im Bereich von 3 bis 300 liegt,
- Alk für C_2 - C_4 -Alkylen steht, wobei Alk innerhalb der Gruppe $(Alk-O)_n$ gleich oder verschieden sein kann,
- W einen Wasserstoff-, einen C_1 - C_6 -Alkyl- oder einen Arylrest bedeutet oder
- 40 die Gruppe Y-F bedeutet, wobei
- Y für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 8 C-Atomen steht, die einen Phenylring tragen kann,
- F für einen über Stickstoff gebundenen 5- bis 10-gliedrigen Stickstoffheterocyclus

3

- steht, der als Ringglieder, neben dem Stickstoffatom und neben Kohlenstoffatomen, 1, 2 oder 3 zusätzliche Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aufweisen kann, wobei die Stickstoffringglieder eine Gruppe R² aufweisen können, und wobei 1 oder 2 Kohlenstoffringglieder als
- 5 Carbonylgruppe vorliegen können,
- R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl steht, und
- R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl steht.

- Besonders bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Dispergiermittel mindestens eine
- 10 Gruppe aus der Reihe Carboxyester-, Carboxy-, Phosphono-, Sulfino-, Sulfo-, Sulfamido-, Sulfoxy-, Sulfoalkyloxy-, Sulfinoalkyloxy und Phosphonooxygruppe.
- Insbesondere bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Polymer eine Säuregruppe. Unter dem Begriff „Säuregruppe“ wird in der vorliegenden Anmeldung sowohl die freie Säure als auch deren Salze verstanden. Bevorzugt kann es sich bei der Säure um
- 15 mindestens eine aus der Reihe Carboxy-, Phosphono-, Sulfino-, Sulfo-, Sulfamido-, Sulfoxy-, Sulfoalkyloxy-, Sulfinoalkyloxy und Phosphonooxygruppe handeln. Besonders bevorzugt sind Carboxy- und Phosphonooxygruppen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Dispergiermittel ein
- 20 Polykondensationsprodukt, enthaltend
- (II) eine einen Aromaten oder Heteroaromaten und die Polyethergruppe aufweisende Struktureinheit sowie
- (III) eine phosphatierte einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisende Struktureinheit.

- 25 Die Struktureinheiten (II) und (III) werden bevorzugt durch folgende allgemeine Formeln repräsentiert

- (II)
$$A-U-(C(O))_k-X-(AlkO)_n-W$$

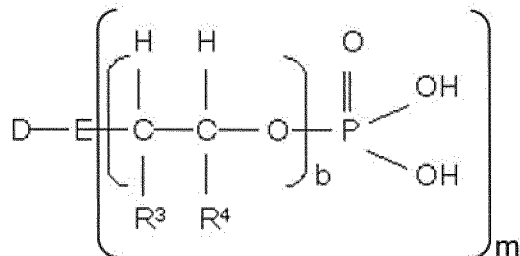
30

mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen im aromatischen System, wobei die weiteren Reste die für Struktureinheit (I) genannte

35 Bedeutung besitzen;

(III)



mit

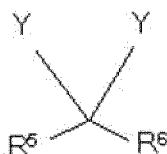
D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen im aromatischen System.

Weiterhin ist E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O, $m = 2$ falls $E = N$ und $m = 1$ falls $E = NH$ oder O.

- 10 R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H, bevorzugt durch H, Methyl, Ethyl oder Phenyl, besonders bevorzugt durch H oder Methyl und insbesondere bevorzugt durch H. Weiterhin ist b gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl
- 15 von 0 bis 300. Falls $b = 0$ ist $E = O$. Besonders bevorzugt ist $D = \text{Phenyl}$, $E = O$, R^3 und $R^4 = H$ und $b = 1$.

Bevorzugt enthält das Polykondensationsprodukt eine weitere Struktureinheit (IV), welche durch folgende Formel repräsentiert wird

(IV)



mit

Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden und repräsentiert durch (II), (III) oder weitere Bestandteile des Polykondensationsproduktes.

- 30 R^5 und R^6 sind bevorzugt gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , $COOH$ oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen. Hierbei werden R^5 und R^6 in Struktureinheit (IV) unabhängig voneinander bevorzugt durch H, $COOH$ und/oder Methyl repräsentiert.
- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden R^5 und R^6 durch H repräsentiert.

Das molare Verhältnis der Struktureinheiten (II), (III) und (IV) des erfindungsgemäßen phosphatierten Polykondensationsproduktes kann in weiten Bereichen variiert werden.

- 40 Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, dass das Molverhältnis der Struktureinheiten [(II) + (III)] : (IV) 1 : 0,8 bis 3, bevorzugt 1 : 0,9 bis 2 und besonders bevorzugt 1 : 0,95 bis 1,2 beträgt.

5

Das Molverhältnis der Struktureinheiten (II) : (III) liegt normalerweise bei 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt bei 1 : 7 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt bei 1 : 5 bis 3 : 1.

- Die Gruppen A und D in den Struktureinheiten (II) und (III) des
- 5 Polykondensationsproduktes werden meist durch Phenyl, 2-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, Naphthyl, 2-Hydroxynaphthyl, 4-Hydroxynaphthyl, 2-Methoxynaphthyl, 4-Methoxynaphthyl bevorzugt Phenyl repräsentiert, wobei A und D unabhängig voneinander gewählt werden können und auch jeweils aus einem Gemisch der
- 10 genannten Verbindungen bestehen können. Die Gruppen X und E werden unabhängig voneinander bevorzugt durch O repräsentiert.

- Bevorzugt wird n in Struktureinheit (I) durch eine ganze Zahl von 5 bis 280, insbesondere 10 bis 160 und besonders bevorzugt 12 bis 120 repräsentiert und b in
- 15 Struktureinheit (III) durch eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 und besonders bevorzugt 1 bis 5. Die jeweiligen Reste, deren Länge durch n bzw. b definiert wird, können hierbei aus einheitlichen Baugruppen bestehen, es kann aber auch zweckmäßig sein, dass es sich um eine Mischung aus unterschiedlichen Baugruppen handelt. Weiterhin können die Reste der Struktureinheiten (II) und (III)
- 20 unabhängig voneinander jeweils die gleiche Kettenlänge besitzen, wobei n bzw. b jeweils durch eine Zahl repräsentiert wird. Es wird aber in der Regel zweckmäßig sein, dass es sich jeweils um Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen handelt, so dass die Reste der Struktureinheiten im Polykondensationsprodukt für n und unabhängig für b unterschiedliche Zahlenwerte aufweisen.

- 25 In einer besonderen Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung weiterhin vor, dass es sich um ein Natrium-, Kalium-, Ammonium- und/oder Calcium-Salz und bevorzugt um ein Natrium- und/oder Kalium-Salz, des phosphatierten Polykondensationsproduktes handelt.

- 30 Häufig weist das erfindungsgemäße phosphatierte Polykondensationsprodukt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5000 g/mol bis 150.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 100.000 g/mol und besonders bevorzugt 20.000 bis 75.000 g/mol auf.

- 35 Bezüglich der gemäß vorliegender Erfindung bevorzugt zu verwendenden phosphatierten Polykondensationsprodukte und deren Herstellung wird weiterhin auf die Patentanmeldungen WO 2006/042709 und WO 2010/040612 Bezug genommen, deren Inhalt hiermit in die Anmeldung aufgenommen wird.

- 40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Dispergiermittel um mindestens ein Copolymer, welches erhältlich ist durch Polymerisation einer Mischung von Monomeren, umfassend
- (V) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, welches mindestens

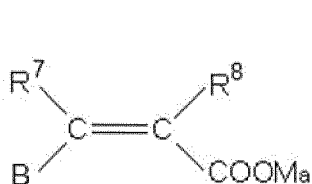
6

einen Rest aus der Reihe Carbonsäure, Carbonsäuresalz, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Carbonsäureanhydrid und Carbonsäureimid umfasst und

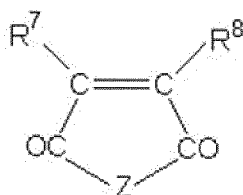
- 5 (VI) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassend die Polyethergruppe, wobei die Polyethergruppe bevorzugt durch die Struktureinheit (I) repräsentiert wird.

Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens zwei
10 Monomerbausteine. Es kann aber auch vorteilhaft sein, Copolymere mit drei oder mehr Monomerbausteinen zu verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das ethylenisch ungesättigte Monomer (V)
15 durch mindestens eine der folgenden allgemeinen Formeln aus der Gruppe (Va), (Vb) und (Vc) repräsentiert:



(Va)



(Vb)

Bei dem Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat (Va) und dem in cyclischer Form
vorliegenden Monomer (Vb), wobei Z = O (Säureanhydrid) oder NR¹⁶ (Säureimid)
20 darstellen, steht R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Methylgruppe. B bedeutet H, -COOM_a, -CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R⁹, -CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R⁹.

M bedeutet Wasserstoff, ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metallkation, vorzugsweise
25 Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesium-Ion, weiterhin Ammonium oder ein organischer Aminrest sowie a = 1/3, 1/2 oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Kation handelt. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁₋₂₀-Alkylaminen, C₁₋₂₀-Alkanolaminen, C₅₋₈-
30 Cycloalkylaminen und C₆₋₁₄-Arylaminen. Beispiele für die entsprechenden Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

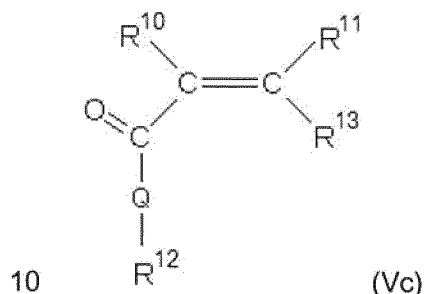
35 R⁹ bedeutet Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, q = 2, 3 oder 4 sowie r = 0 bis 200, vorzugsweise 1 bis 150. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Als

7

bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

- Weiterhin steht Z für O oder NR^{16} , wobei R^{16} unabhängig voneinander gleich oder
 5 verschieden sowie repräsentiert wird durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H.

Die folgende Formel stellt das Monomer (Vc) dar:



- Hierbei steht R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen ggf. substituierten Arylrest mit 6 bis
 15 14 C-Atomen.

- Weiterhin ist R^{12} gleich oder verschieden und wird durch $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-SO}_3\text{H}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OH}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-PO}_3\text{H}_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OPO}_3\text{H}_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_3\text{H}$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{H}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{H}_2$
 20 und $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-NR}^{14}_b$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und b durch 2 oder 3 repräsentiert.

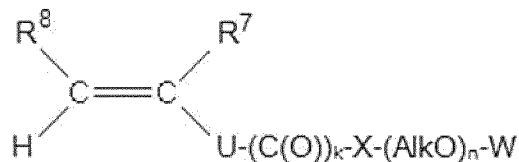
R^{13} bedeutet H, -COOM_a , $\text{-CO-O}(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_r\text{-R}^9$, $\text{-CO-NH}(\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O})_r\text{-R}^9$, wobei M_a , R^9 , q und r die oben genannte Bedeutungen besitzen.

- R^{14} steht für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituiertes Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen.

- Weiterhin ist Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH, NR^{15} oder O, wobei R^{15} für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein ggf. substituiertes Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen steht.

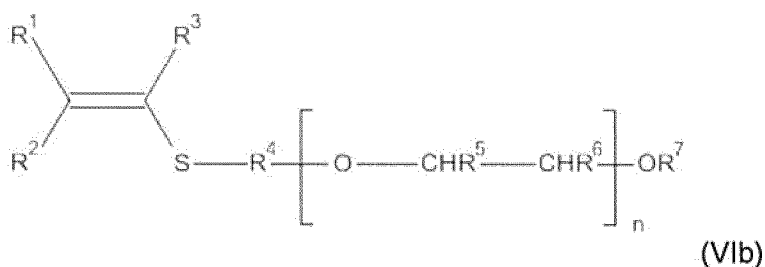
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das ethylenisch ungesättigte Monomer (VI) durch folgende allgemeine Formeln (VIa) repräsentiert

(VIa)



worin alle Reste die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

- 5 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform wird das ethylenisch ungesättigte Monomer (VI) durch folgende allgemeine Formeln (VIb) repräsentiert



10

wobei

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, CH_3 ,

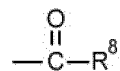
R^4 lineares oder verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl,

R^5, R^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, C_1 - C_{20} -Alkyl,

- 15 C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, Aryl, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,

wobei R^5 und R^6 auch gemeinsam ein C_3 - C_6 -Alkyl bilden können,

R^7 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, C_1 - C_4 -Alkyl,



R^8 C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, und

- 20 n unabhängig voneinander gleich oder verschieden ist und eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeuten.

Insbesondere weist das Copolymer ein mittleres Molgewicht (M_w) zwischen 5000 und 150.000 g/mol, besonders bevorzugt 10.000 bis 80.000 g/mol und ganz besonders
25 bevorzugt 15.000 bis 60.000 g/mol auf, welches durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.

Die Polymere werden mittels Größenausschlusschromatographie auf mittlere Molmasse und Umsatz analysiert (Säulenkombinationen: Shodex OH-Pak SB 804 HQ und OH-Pak SB 802.5 HQ von Showa Denko, Japan; Elutionsmittel: 80 Vol.-%

- 30 wässrige Lösung von HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) und 20 Vol.-% MeOH; Injektionsvolumen 100 μl ; Flussrate 0,5 ml/min)).

Vorzugsweise erfüllt das erfindungsgemäße Copolymer die Anforderungen der

Industrienorm EN 934-2 (Februar 2002).

Eine weiterhin bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die Komponenten

- 5 aa) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Reihe hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und
- bb) mindestens ein Dispergiermittel, welches für die Dispergierung anorganischer Partikel in Wasser geeignet ist und
- cc) Wasser,
- 10 solange miteinander in Kontakt gebracht werden, dass der Schwebstoffanteil M größer als 25 Gew.-% ist, wobei M nach folgender Methode bestimmt wird:
 - a) Herstellen einer Suspension, wobei 2 Gramm der Zusammensetzung, bezogen auf den Feststoffanteil, auf 100 ml Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden
 - 15 b) Umfüllen der Suspension in einen Messzylinder, so dass eine Höhe von 20 cm im Messzylinder erreicht wird
 - c) 24 Stunden bei 20 °C stehen lassen
 - d) Vollständiges dekantieren des Überstands in ein Becherglas
 - e) Quantitative Bestimmung der Masse m und des Feststoffgehalt FG für
 - 20 i) das Sediment im Messzylinder (m_{Sediment} und FG_{Sediment}) und
 - ii) den Überstand ($m_{\text{Überstand}}$ und $FG_{\text{Überstand}}$),
 wobei der Schwebstoffanteil M wie folgt berechnet wird:

$$M = FG_{\text{Überstand}} \cdot m_{\text{Überstand}} / (FG_{\text{Sediment}} \cdot m_{\text{Sediment}} + FG_{\text{Überstand}} \cdot m_{\text{Überstand}}) \cdot 100 \text{ \%}.$$
- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Schwebstoffanteil M der Zusammensetzung größer als 35 Gew.-%, insbesondere größer als 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-%, 65 Gew.-%, 70 Gew.-%, 75 Gew.-%, und besonders bevorzugt größer als 80 Gew.-%.
- 30 Insbesondere findet das in Kontakt bringen der Komponenten unter Vermischen statt. Hierzu sind praktisch alle dem Fachmann bekannten Einrichtungen geeignet. Unter Vermischen oder Mischen ist im Rahmen dieser Erfindung ein Vermengen oder Homogenisieren zu verstehen, das den Kontakt der der zu vermischenden Komponenten intensiviert und damit eine gleichmäßige und/oder rasche Bildung des
- 35 gewünschten Produktes ermöglichen soll. Durch das Vermischen kann ein möglichst homogenes Gemisch erzeugt und/oder eine chemische Reaktion eingeleitet oder beschleunigt werden.
- 40 Methoden, die ein Vermischen bewirken sind beispielsweise Rühren, Schütteln, das Eindüsen von Gasen oder Flüssigkeiten und das Bestrahlen mit Ultraschall. Geeignete Verfahren und Vorrichtungen, die ein Vermischen bewirken, sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Mischapparaturen sind beispielsweise Rührkessel, dynamische und statische Mischer, einwellige Rührwerke, beispielsweise Rührwerke

- mit Abstreifvorrichtungen, insbesondere sogenannte Pastenrührwerke, mehrwellige Rührwerke, insbesondere PDSM-Mischer, Feststoffmischer sowie Misch-/Knetreaktoren. Vorteilhaft für die Umsetzungsgeschwindigkeit und Produktqualität sind hierbei Verfahren die eine hohe Scherenergie einbringen. Insbesondere bevorzugt wird
- 5 das erfindungsgemäße Verfahren deshalb zumindest zeitweise unter Verwendung einer Vorrichtung aus der Reihe Zahnkolloidmühle, Perlmühle, Kugelmühle, Ultraschall-Geräte, Rotor-Stator (z.B. IKA Ultra-Turrax) und Dissolver-Scheibe durchgeführt.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform findet das in Kontakt bringen unter Einbringen von Scherenergie statt, wobei mehr als 100 kWh, insbesondere mehr als 500 kWh, bevorzugt mehr als 1000 kWh, insbesondere 200 bis 10.000 kWh, insbesondere bevorzugt 300 bis 3000 kWh Scherenergie pro Tonne der Zusammensetzung eingebracht werden.
- 15 Die angegebene Scherenergie bezieht sich auf die von der verwendeten Apparatur während der Mahlung von einer Tonne der Zusammensetzung aufgenommene Leistung.
- 20 Insbesondere kann das Einbringen von Scherenergie in einer Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Die Rührwerkskugelmühle umfasst eine Mahlkörper enthaltende Mahlkammer, einem Stator und einem Rotor, welche in der Mahlkammer angeordnet sind. Weiterhin bevorzugt umfasst die Rührwerkskugelmühle eine Mahlgut-
- 25 Einlassöffnung und eine Mahlgut-Auslassöffnung zum Zuführen und Abführen von Mahlgut in die bzw. aus der Mahlkammer, sowie einer in der Mahlkammer stromauf von der Auslassöffnung angeordneten Mahlkörper-Trenneinrichtung, die dazu dient, in dem Mahlgut mitgeführte Mahlkörper aus dem Mahlgut abzutrennen, bevor dieses durch die Auslassöffnung aus dem Mahlraum abgeführt wird.
- 30 Um die in das Mahlgut in der Mahlkammer eingetragene mechanische Mahlleistung zu steigern, sind bevorzugt am Rotor und/oder am Stator Stifte vorhanden, die in den Mahlraum ragen. Im Betrieb wird somit einerseits auf direktem Wege durch Stöße zwischen dem Mahlgut und den Stiften ein Beitrag zur Mahlleistung erbracht. Andererseits erfolgt ein weiterer Beitrag zur Mahlleistung auf indirektem Wege, durch
- 35 Stöße zwischen den Stiften und den im Mahlgut mitgeführten Mahlkörpern und den dann wiederum erfolgenden Stößen zwischen dem Mahlgut und den Mahlkörpern. Schließlich tragen auch noch auf das Mahlgut einwirkende Scherkräfte und Dehnkräfte zur Zerkleinerung der suspendierten Mahlgutpartikel bei.
- 40 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu bb) zwischen 10 zu 1 und 1 zu 2, insbesondere zwischen 5 zu 1 und 1 zu 1,5, insbesondere bevorzugt zwischen 3 zu 1 und 1 zu 1. Weithin bevorzugt kann das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu cc) zwischen 1 zu 1 und 1 zu 10

liegen.

Das in Kontakt bringen der erfindungswesentlichen Komponenten kann auch vorteilhaft zeitversetzt erfolgen. Hierbei ist es bevorzugt zunächst die Komponenten aa) und cc) miteinander in Kontakt zu bringen und erst nachfolgen die Komponente bb) zuzugeben. Hierdurch kann bei gleicher Wirksamkeit des erhaltenen Produkts die Menge an eingesetztem Dispergiermittel verringert werden. Insbesondere kann die Komponente bb) zwischen 5 und 60 Minuten, insbesondere zwischen 15 und 45 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Minuten nach dem in Kontakt bringen der Komponenten aa) und cc) zugegeben werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil der Komponente bb) beim Vermischen der Komponenten aa) und cc) zugegeben und der übrige Teil der Komponente bb) zwischen $0,01 t_M$ und $1,00 t_M$, insbesondere zwischen $0,25 t_M$ und $1,00 t_M$ und besonders bevorzugt zwischen $0,5 t_M$ und $1,00 t_M$ nach dem in Kontakt bringen der Komponenten aa) und cc) zugegeben. t_M ist dabei die gesamte Mischdauer des Verfahrens zu Herstellung der Zusammensetzung.

Bei der Komponente aa) werden unter hydraulischen Bindemittel, insbesondere Zement auf Basis Portlandzement (EN 197), Zement mit besonderen Eigenschaften (DIN 1164), Weißzement, Calciumaluminatzement bzw. Tonerdezement (EN 14647), Calciumsulfoaluminatzement und Spezialzemente verstanden.

Im Rahmen der Anmeldung sind unter latent hydraulischen Bindemittel insbesondere Puzzolan, vulkanische Schlacke, vulkanischer Tuff, Flugasche, Hochofenschlacke, Mikrosilika, Kaolin, Metakaolin, aktivierter Ton, Traß, Puzzolanerde, Kieselgur, sowie Diatomeenerde in Verbindung mit einem alkalischen Anreger, insbesondere bevorzugt Wasserglas, zu verstehen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente aa) um ein hydraulisches Bindemittel, insbesondere Portlandzement, bevorzugt Weißzement.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Komponenten, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander in Kontakt gebracht werden, zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% aus den Komponenten aa), bb) und cc). Insbesondere können die Komponenten, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander in Kontakt gebracht werden, aus den Komponenten aa), bb) und cc) bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als weitere Komponente dd) eine SiO_2 -Quelle eingesetzt, wie z.B. Kolloidales SiO_2 , hochdisperse Kieselsäure (z.B. Aerosil, Sipernat), Microsilica oder Flugasche in dem erfindungsgemäßen Verfahren

eingesetzt. In Frage kommen hierbei insbesondere Mengen zwischen 1 und 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf alle eingesetzten Komponenten.

- 5 Weiterhin kann als weitere Komponente ee) eine Calciumsulfat-Quelle eingesetzt werden. In Frage kommen hierbei insbesondere Mengen zwischen 1 und 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf alle eingesetzten Komponenten.

- 10 Vorteilhaft ist weiterhin in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Komponente ff) einzusetzen, welche Calciumsilikathydrat in fein verteilter Form enthält. Besonders geeignet sind beispielsweise die in der WO 2010026155 auf Seite 37 bis 42 beschriebenen Zusammensetzungen. In Frage kommen hierbei insbesondere Mengen zwischen 1 und 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf alle eingesetzten Komponenten.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden. Um die Reaktion zu beschleunigen ist es jedoch möglich auch höhere Temperaturen zu wählen und ggf. unter erhöhtem Druck zu arbeiten. Vorteilhaft kann das Verfahren bei Temperaturen zwischen 50 °C und 250 °C durchgeführt werden. Hierbei kann ein Druck von bis zu 40 bar angewendet werden.

20

- Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Erhärtungsbeschleunigung von bauchemischen Mischungen, enthaltend Zement, Schlacke, vorzugsweise granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer,
- 25 Kalziumsulfoaluminatzemente und/oder Kalziumaluminatzemente, vorzugsweise in bauchemischen Mischungen, die überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel enthalten.

- Die Dosierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise
- 30 von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Feststoffes der Zusammensetzungen bezogen auf die anorganischen Bindemittel Zement, Schlacke, vorzugsweise granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfoaluminatzemente und/oder
- 35 Kalziumaluminatzemente. Die Dosierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Feststoffes der Zusammensetzungen bezogen auf Zement.

- 40 Bevorzugt ist der Zement ausgewählt aus Portlandzement, Tonerdeschmelzzement, Calciumsulfoaluminatzement oder Mischungen aus den genannten Zementtypen. Insbesondere bevorzugt ist Zement vom Typ Portlandzement.

Beispiele

Bestimmung des Schwebstoffanteil M

- 5 Der Schwebstoffanteil M beschreibt die Sedimentationsneigung der partikulären Suspension und ergibt sich aus dem Verhältnis des Feststoffes im Überstand nach einer gewissen Zeit zum Feststoff der gesamten Suspension. Zur Bestimmung des Schwebstoffanteils M werden folgende Schritte durchgeführt:
- 10 a) Bestimmen des Leergewichts m_0 eines 100 ml Standzylinders
 b) Herstellen einer Suspension, wobei 2 Gramm der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bezogen auf den Feststoffanteil, in den Standzylinder gegeben werden und der Standzylinder auf 100 ml Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert wird. Der
- 15 Verdünnungsschritt hat zum Ziel, dass während des Sedimentierens im Gravitationsfeld die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen reduziert werden und so der Sedimentationsvorgang entsprechend dem Stokesschen Gesetz ablaufen kann. Die Höhe der Suspension in Standzylinder erreicht dabei 20 cm.
- 20 c) Die Suspension wird für 24 Stunden bei 20 °C stehen gelassen. Dabei wird der Standzylinder abgedeckt, um eine Verdunstung von Wasser zu minimieren.
 d) Nach 24 Stunden wird der Überstand vom abgesetzten Sediment durch Dekantieren abgetrennt. Der Überstand wird dazu in ein bereitgestelltes
- 25 Becherglas überführt, dessen Leergewicht $m_{0(\text{Überstand})}$ vorher ermittelt wurde. Dabei ist unbedingt zu vermeiden, dass das abgesetzte Sediment sich mit dem Überstand wieder vermischt. Ein Vermischen des Sediments mit dem Überstand würde die Bestimmung des Schwebstoffanteils M verfälschen.
- 30 e) Die Masse des Sediments m_{Sediment} wird nach dem Dekantieren bestimmt durch Auswiegen des Standzylinders inklusive Sediment und Subtraktion des Leergewichts m_0 des Standzylinders.
 f) Die Masse des Überstands $m_{\text{Überstand}}$ wird nach dem Dekantieren bestimmt durch Auswiegen des Becherglases inkl. dem Überstand und Subtraktion des Leergewichts des Becherglases $m_{0(\text{Überstand})}$.
- 35 g) Sediment und Überstand werden erneut homogenisiert
 h) Von Sediment und Überstand wird jeweils eine Probe genommen und von dieser wird jeweils der Feststoffgehalt durch Trocknung bis zur
- 40 Gewichtskonstanz der Probe bei 105 °C ermittelt. Bevorzugt wird hierfür eine Trocknungswaage mit Infrarotheizung verwendet. Alternativ kann die Bestimmung des Feststoffgehalts auch durch Lagerung der Probe für 6 Stunden im Trockenschrank bei 105 °C erfolgen. Aus der Trocknung ergeben sich somit die Feststoffgehalte für den Überstand $FG_{\text{Überstand}}$ sowie dem Sediment FG_{Sediment} .

- i) Aus den ermittelten Werten wird abschließend der Schwebstoffanteil M wie folgt berechnet:

$$M = \frac{FG_{\text{Überstand}} \cdot m_{\text{Überstand}}}{(FG_{\text{Sediment}} \cdot m_{\text{Sediment}} + FG_{\text{Überstand}} \cdot m_{\text{Überstand}})} \cdot 100 \%$$

- 5 Je höher der Schwebstoffanteil M ist, desto weniger Partikel sind nach 24 Stunden sedimentiert. Demzufolge weist ein Schwebstoffanteil M = 100 % darauf hin, dass die erfindungsgemäße Suspension keinerlei Sedimentation aufweist.

Kalorimetrie

10

Zur Einschätzung der Beschleunigungsleistung der Proben wurden Messungen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie am Gerät TAMAir von TA Instruments durchgeführt.

Polymer 1 und 2:

15

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Polymer 1 und 2:

- In einem 1-Liter Vierhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler und einem Anschluss für zwei Zuläufe werden 875 g einer 40 %igen wässrigen Lösung von
- 20 Polyethylenglycolhydroxybutyl-monovinylether und NaOH (20 %) vorgelegt. Bezüglich der Molmassen der jeweiligen Polyethylenglycolhydroxybutyl-monovinylether sind die Details in der Tabelle B zu finden. Danach wird die Lösung auf 20 °C abgekühlt. Zu der Polyethylenglycol-hydroxybutyl-monovinylether-Lösung im Vorlagekolben wird nun langsam Acrylsäure (99 %) zugegeben. Der pH-Wert nimmt dabei auf ca. 4-5 ab.
- 25 Anschließend werden 0,5 g Eisen(II)sulfat-Heptahydrat sowie 5 g Rongalit und Mercaptoethanol zugegeben. Nach kurzem Einrühren werden weiterhin 3 g 50 % Wasserstoffperoxid zudosiert. Die Temperatur steigt dabei von 20 °C auf ca. 30 °C bis 65 °C an. Die Lösung wird anschließend 10 Minuten gerührt, bevor sie mit Natronlauge
- (20 %) neutralisiert wird. Man erhält eine leicht gelb gefärbte, klare wässrige
- 30 Polymerlösung mit variablen Feststoffgehalt. Alle variablen Mengenangaben für die bei der Herstellung der Polycarboxylatether Polymer 1 und Polymer 2 verwendeten Chemikalien (NaOH, Mercaptoethanol und Acrylsäure) und die Molmassen des jeweiligen Polyethylenglycol-hydroxybutyl-monovinylethers sind den untenstehenden Tabellen A und B zu entnehmen.

35

Tabelle A: Details zur Herstellung der Polymere 1 und 2

	NaOH (20 %)	Mercaptoethanol	Acrylsäure (99 %)
	[g]	[g]	[g]
Polymer 1	40	6,0	122,8
Polymer 2	20	2,7	84,9

Die Tabelle B bietet eine Übersicht über die strukturellen Parameter der als Sprühhilfsmittel verwendeten Polycarboxylatether.

Tabelle B: Übersicht der strukturellen Parameter der PCEs

Additiv (PCE)	A	B	C	Feststoffgehalt (Gew.-%)
Polymer 1	1/900	28537	5800	33,2
Polymer 2	1/372	23239	3000	35,1

A: Ladungsdichte (Molzahl Carboxylat- und/oder Carboxylgruppen / Gesamtmolmasse des PCEs) (mol / (g/mol))

5 B: Gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w (g/mol)

C: Molmasse des eingesetzten Polyethylenglycolhydroxybutyl-monovinylethers (g/mol)

Polymer 3:

Das Polymer 3 ist ein Kondensat aus den Bausteinen PhenolPEG5000,

- 10 Phenoxyethanolphosphat und Formaldehyd. Das Molekulargewicht M_w beträgt 25730 g/mol. Das Polymer wurde entsprechend Polymer 7 der WO2015/091461 (Tabelle 1 und 2) hergestellt. Der Feststoffgehalt ist 33,7 Gew.-%.

Polymer 4:

- 15 Das Polymer 4 ist ein Kammpolymer polymerisiert aus einem Hydroxyethylmethacrylat Phosphorsäureester und einem Ester von Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 5.000 g / mol. Die Synthese wurde entsprechend der Herstellung von P1 aus der WO2014/026938 durchgeführt. Das Molekulargewicht M_w beträgt 36600 g/mol. Der Feststoffgehalt der Polymerlösung beträgt 28,8 Gew.-%

20

BNS:

BNS ist ein kommerziell verfügbares Dispergiermittel, basierend auf Naphtalinsulfonat. Es wurde das Produkt Flube CA 40 von Giovanni Bozetto S.p.A. verwendet. Der Feststoffgehalt ist 42 Gew.-%.

25

Blank

50 g Milke CEM I 52,5 R wurden vermischt mit 40 g Wasser und für 90 Sekunden mit einem IKA Flügelrührer bei 750 U/min homogeniert. Von diesem homogenen Zementleim wurden 3 g der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zugeführt.

30

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

In eine 2 Liter PE-Kunststoffflasche wurden 50 g Aalborg White Zement CEM I 52,5 R eingewogen. Anschließend wurden 40 g eines Polycarboxylatethers (Dispergiermittel;

- 35 Markenbezeichnung: Melflux 6681 F) in die Kunststoffflasche eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 900 g Leitungswasser hinzugefügt. Die Flasche wurde mit einem Kunststoffdeckel verschlossen und stark mit den Händen geschüttelt bis kein Bodensatz mit noch trockenem Zement mehr vorhanden war. Dann wurde ein Magnetrührfisch zugegeben und die Mischung wurde bei 250 Umdrehungen pro

Minute für 2 Monate bei 23°C gerührt.

Es entsteht eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10,1 Gew.-%. Der Feststoffgehalt wird durch Trocknen der Probe bei 105 °C bis zur Massenkonzanz ermittelt.

5 Schwebstoffanteil M: 80,1 %

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

10 In eine 2 Liter PE-Kunststoffflasche wurden 50 g Aalborg White Zement CEM I 52,5 R eingewogen. Zu dem Zement wurden 900 g Leitungswasser hinzugefügt. Die Flasche wurde mit einem Kunststoffdeckel verschlossen und stark mit den Händen geschüttelt bis kein Bodensatz mit noch trockenem Zement mehr vorhanden war. Dann wurde ein

15 Magnetrührfisch zugegeben und die Mischung wurde bei 250 Umdrehungen pro Minute für 2 Monate bei 23°C gerührt. Dabei entsteht eine weiße partikuläre Suspension, welche innerhalb kürzester Zeit nahezu vollständig sedimentiert, wenn sie nicht gerührt wird.

Es entsteht eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 6,1 Gew.-%. Der Feststoffgehalt wird durch Trocknen der Probe bei 105 °C bis zur Massenkonzanz ermittelt.

Schwebstoffanteil M: 29,2 %

20

Vergleichsbeispiel V1

100 g Milke CEM I 52,5 R wurden vermischt mit 40 g Wasser und für 90 Sekunden mit einem IKA Flügelrührer bei 500 U/min homogenisiert. Von diesem homogenen Zementleim wurden 3 g der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zugeführt.

25

Vergleichsbeispiel V2

100 g Milke CEM I 52,5 R wurden mit 12,5 g der Probe aus Beispiel 2 und 28,26 g Wasser vermischt. Somit ist das Wasser/Zement-Verhältnis gleich 0,4. 3 g des homogenen Zementleims, der die Probe aus Beispiel 2 enthält, wurden anschließend

30 der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zugeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel

K1 (Kalorimetrie)

100 g Milke CEM I 52,5 R wurden mit 12,5 g der Probe aus Beispiel 1 und 28,76 g

35 Wasser vermischt. Somit ist das Wasser/Zement-Verhältnis gleich 0,4. 3 g des homogenen Zementleims, der die Probe aus Beispiel 1 enthält, wurden anschließend der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zugeführt.

Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen:

Versuch	Beschleunigungsfaktor entsprechend L. Nicoleau (2012)	Kumulierte Hydrationswärme nach 6 h in Joule/Gramm(Zement)
V1	1,00	23,3
V2	1,05	26,4
K1	1,75	47,3

- Zum Vergleich der Proben wurden jeweils die maximalen Steigungen im Wärmefluss zwischen 2 und 8 Stunden ermittelt und diese auf die Steigung der Vergleichsmessung V1 bezogen. Die Bestimmung der relativen Steigung wurde entsprechend der Veröffentlichung von L. Nicoleau (2012) durchgeführt (L. Nicoleau: The acceleration of cement hydration by seeding: Influence of the cement mineralogy. Ibausil 18. Internationale Baustofftagung in Weimar (2012), Tagungsband Seiten 1-0330 - 1-0337). Die Hydrationswärme korreliert dabei mit der Entstehung der Frühfestigkeit einer Zement enthaltenden Baustoffmischung (Vortrag C. Hesse (2014): Kleine Teilchen mit großer Wirkung – Neue Wege der Beschleunigung. 6. HeidelbergCement Bauchemie-Tage in Münster, 03./04. April 2014 in Münster)
- Figur 1 zeigt für die Versuche V1 und K1 den Wärmefluss im mW/Gramm Zement über die Zeit.

Allgemeines Beispiel 3: Mahlung im Rüttler

- In eine 0,5 Liter Duranglasflasche wurden 1000 g ZrO_2 -Mahlkugeln mit Durchmesser 0,8 - 1 mm eingewogen. Es wurde tariert und für Beispiele 3.1 bis 3.11 wurden 20 g Aalborg White Zement CEM I 52,5 R zugegeben. Für Beispiele 3.12 bis 3.14 wurden 20 g einer Mischung aus 1:1 (w/w) Aalborg White CEM I 52,5 R und Hüttensand Salzgitter. Nach Tabelle 2 wurde eine Polymerlösung der Polymere 1, 2, 3, 4 oder BNS zugegeben, so dass ein spezifisches Verhältnis von Zement zu Polymer entstand. Die Polymerdosierung bezieht sich hierbei auf den Feststoffgehalt an Polymer in der Polymerlösung. Im Folgenden wurde die zu 200 g fehlende Masse mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Flasche wurde mit einem Kunststoffdeckel verschlossen. Jeweils 4 Flaschen wurden in einem Rüttler (SK 300 von Fast & Fluid Management) arretiert und für eine definierte Dauer geschüttelt (vergl. Tabelle 2). Die entstandene Suspension wurde in ein Sieb abgeschüttet und die Mahl­kugeln mit 50 ml Wasser von anhaftender Suspension abgewaschen. Der Feststoffgehalt der Suspension wurde durch Trocknen der Probe bei 130 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

Tabelle 2: Mahlung im Rüttler

18

Beispiel	Polymer	Zement* / Polymer Verhältnis [w/w]	Geschüttelt für [min]	A	B	C
Blank	-	-	-	0	21,3	0,44
3.1	-	0	120	0	55,1	0,53
3.2	-	0	240	0	61,0	0,65
3.3	1	4	120	93	77,3	1,24
3.4	1	4	240	93	83,7	1,15
3.5	BNS	100	120	0	56,5	0,58
3.6	1	100	120	0	52,8	0,59
3.7	1	20	120	73	61,7	0,80
3.8	1	10	120	91	68,6	0,97
3.9	2	4	120	62	71,0	1,26
3.10	3	4	120	96	89,3	1,22
3.11	4	4	120	64	84,4	1,14
3.12	-	0	120	0	56,3	0,66
3.13	1	20	120	43	61,8	0,77
3.14	1	4	120	94	72,0	0,97

A: Schwebstoffanteil M in [%]

B: Kumulierte Hydratationswärme nach 6 h in [Joule/Gramm(Zement)]

C: Beschleunigungsfaktor entsprechend L. Nicoleau (2012) $[d(HF)/dt]$

Zement*: unter Zement wird Aalborg White Zement CEM I 52,5 R oder die Mischung

5 aus 1:1 (w/w) Aalborg White CEM I 52,5 R und Hüttensand verstanden

Bei den Beispielen 3.1 und 3.5 handelt es sich um Vergleichsbeispiele entsprechend der DE69407418. Da in der DE69407418 kein konkretes Dispergiermittel und keine Einsatzmenge offenbart wurde, wurde in Beispiel 3.5 als Standard Dispergiermittel

10 BNS in einer üblicherweise verwendeten Menge eingesetzt.

Für die Beispiele 3.1, 3.3 und 3.5 wurde der Sedimentationsfaktor nach Vorgabe der DE69407418 bestimmt: a) Die in den Beispielen erhaltenen Suspensionen wurden in einen Sedimentationszylinder überführt, so dass 10 g, bezogen auf den in der Suspension enthaltenen Feststoffgehalt enthalten sind. b) Anschließend wurde mit
15 entionisiertem Wasser, unter Berücksichtigung des in der Suspension erhaltenen Wassers, auf 100 ml aufgefüllt. c) Die Suspension wurde durch Schütteln homogenisiert und bei 20 °C für 48 h stehen gelassen. Dann wurde die Sedimentationsrückstandshöhe am Zylinder abgelesen.

Beispiel 3.1: 100 %

20 Beispiel 3.3: 28 %

Beispiel 3.5: 100 %

Allgemeines Beispiel 4: Mahlung in der Rührwerkskugelmühle

Ein 3,0 Liter Becherglas wurde tariert und 200 g Aalborg White Zement CEM I 52,5 R zugegeben. Ggf. wurde nach Tabelle 3 eine Polymerlösung zugegeben, so dass ein

25

spezifisches Verhältnis von Zement zu Polymer von 4 entstand. Die Polymerdosierung bezieht sich hierbei auf den Feststoffgehalt an Polymer in der Polymerlösung. Im Folgenden wurde die zu 2000 g fehlende Masse mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Diese Suspension wurde bis zur Homogenität gerührt, anschließend in den

- 5 Vorratsbehälter der Rührwerkskugelmühle gegeben und dort sofort mit einen IKA-Überkopfrührer gerührt, damit keine Entmischung auftrat.

Für die Mahlung wurde eine Rührwerkskugelmühle des Typs LabStar 01 der Firma Netzsch verwendet. Die Mahlung erfolgte in einer Mantel-gekühlten Mahlkammer (Mahlraumvolumen von 0,93 Liter) mit SiC-Auskleidung, so dass die Temperatur der im

- 10 Kreislauf gepumpten Suspensionen 30 °C betrug. Im Inneren der Mahlkammer befand sich ein Polyurethan-Scheibenrührwerk (Typ PU-TriNex-993.06/A4). Die Mahlkammer wurde mit ZrO₂-Kugeln (Durchmesser von 0,8 – 1,0 mm) zu einem Mahlkörperfüllgrad von 85 Vol-% gefüllt. Um dieses Schüttvolumen an Kugeln zu erhalten, wurden 586,5 ml Kugeln in einem Standzylinder ausgemessen und anschließend in die Mahlkammer
- 15 gegeben.

Die Suspension wurde mittels einer Schlauchpumpe der Firma Ismatec (Ismatec-MCP-Prozess-IP65) für eine definierte Zeit (vergl. Tabelle 2) mit einem Pumpvermögen (Pumpgeschwindigkeit) von 22 Liter/Stunde im Kreislauf durch die

- 20 Rührwerkskugelmühle gepumpt. Die Umdrehungszahl des Rührwerkes der Kugelmühle betrug 3500 Umdrehungen pro Minute.

Nach Ablauf der vorgegebenen Mahlzeit wurde die gemahlene Suspension in einen PE-Behälter gefüllt.

Die spezifische Energie E_m der Mahlung wurde ermittelt über den Zusammenhang:

25
$$E_m = P \cdot \frac{t}{m} \quad [\text{kWh/Tonne}]$$

Wobei P die real aufgenommene Wellenleistung in Kilowatt ist und an der Rührwerkskugelmühle abgelesen wurde, t ist die Mahldauer in Stunden und m die Masse an der eingesetzten und im Kreis gepumpten Suspension.

30

Tabelle 3: Mahlung in der Rührwerkskugelmühle

Beispiel	Polymer	Mahldauer [min]	A	B	C	D
4.1	-	120	0	51,2	0,54	1970
4.2	1	120	92	58,4	0,94	1870
4.3	1	240	92	76,9	1,24	3720

A: Schwebstoffanteil M in [%]

B: Kumulierte Hydratationswärme nach 6 h in [Joule/Gramm(Zement)]

C: Beschleunigungsfaktor entsprechend L. Nicoleau (2012) [d(HF)/dt]

- 35 D: Spezifische Energie E_m in [kWh/Tonne (Suspension)]

Bestimmung der kumulierten Hydratationswärme in den Beispielen 3 und 4:

- a) Von einer Suspension aus Beispiel 3 oder 4 wurden 1 Gramm, bezogen auf den in der Suspension ursprünglich enthaltenen Zementgehalt, in einen Becher eingewogen.
- b) Unter Berücksichtigung des durch die Suspension zugegebenen Wassers wurde die
- 5 Gesamtwassermenge mit entionisiertem Wasser auf 20 g ergänzt. c) Anschließend wurden 50 g Milke CEM I 52,5 R hinzugegeben. d) Die Komponenten wurden mit einem IKA Flügelrührer bei 750 U/min homogenisiert. e) Von diesem homogenen Zementleim wurden 3 g der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zugeführt.

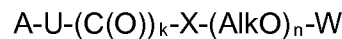
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, welche sich als Beschleuniger für die Aushärtung von Zement eignet, wobei die Komponenten
- 5 aa) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Reihe hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und
- bb) mindestens ein Dispergiermittel, welches für die Dispergierung anorganischer Partikel in Wasser geeignet ist und
- cc) Wasser,
- 10 miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu cc) zwischen 1,5 zu 1 und 1 zu 70 liegt, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu bb) zwischen 20 zu 1 und 1 zu 2 liegt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Dispergiermittel ein wasserlösliches Polymer mit Polyethergruppen der Struktureinheit (I),
- 20
$$^*-U-(C(O))_k-X-(AlkO)_n-W \quad (I)$$
- wobei
- * die Bindungsstelle an das Polymer anzeigt,
- U für eine chemische Bindung oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen
- 25 steht,
- X Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe NR^1 bedeutet,
- k 0 oder 1 ist,
- n für eine ganze Zahl steht, deren Mittelwert, bezogen auf das Polymer im Bereich von 3 bis 300 liegt,
- 30 Alk für C_2 - C_4 -Alkylen steht, wobei Alk innerhalb der Gruppe $(Alk-O)_n$ gleich oder verschieden sein kann,
- W einen Wasserstoff-, einen C_1 - C_6 -Alkyl- oder einen Arylrest bedeutet oder die Gruppe Y-F bedeutet, wobei
- Y für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 8 C-Atomen steht,
- 35 die einen Phenylring tragen kann,
- F für einen über Stickstoff gebundenen 5- bis 10-gliedrigen Stickstoffheterocyclus steht, der als Ringglieder, neben dem Stickstoffatom und neben Kohlenstoffatomen, 1, 2 oder 3 zusätzliche Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aufweisen kann,
- 40 wobei die Stickstoffringglieder eine Gruppe R^2 aufweisen können, und wobei 1 oder 2 Kohlenstoffringglieder als Carbonylgruppe vorliegen können,
- R^1 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl steht, und
- R^2 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl steht,

umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
mindestens eine Dispergiermittel mindestens eine Gruppe aus der Reihe
5 Carboxyester-, Carboxy-, Phosphono-, Sulfino-, Sulfo-, Sulfamido-, Sulfoxy-,
Sulfoalkyloxy-, Sulfinoalkyloxy und Phosphonooxygruppe umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine
Dispergiermittel ein Polykondensationsprodukt umfasst, enthaltend
10 (II) eine einen Aromaten oder Heteroaromaten und eine Polyethergruppe
aufweisende Struktureinheit,
- (III) eine phosphatierte einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisende
15 Struktureinheit.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten
(II) und (III) durch folgende allgemeine Formeln repräsentiert werden

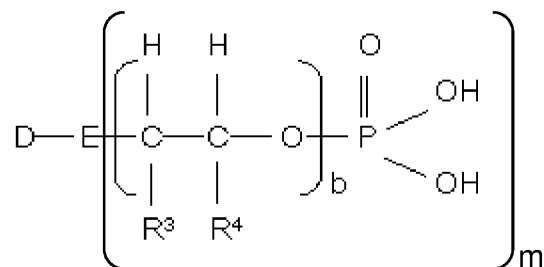
20 (II)



mit

25 A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder
unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10
C-Atomen im aromatischen System, wobei die weiteren Reste die für
Struktureinheit (I) genannte Bedeutung besitzen;

30 (III)



mit

35 D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder
unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10
C-Atomen im aromatischen System

mit

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O

mit

$m = 2$ falls $E = N$ und $m = 1$ falls $E = NH$ oder O

5

mit

R^3 und R^4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

10

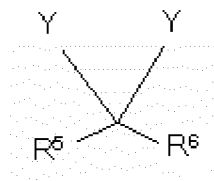
mit b

gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 0 bis 300.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensationsprodukt eine weitere Struktureinheit (IV) enthält, welche durch folgende Formel repräsentiert wird

15

(IV)



20

mit

Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden und repräsentiert durch (II), (III) oder weitere Bestandteile des Polykondensationsproduktes.

25

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Dispergiermittel mindestens ein Copolymer umfasst, welches erhältlich ist durch Polymerisation einer Mischung von Monomeren, umfassend
- (V) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, welches mindestens einen Rest aus der Reihe Carbonsäure, Carbonsäuresalz, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Carbonsäureanhydrid und Carbonsäureimid umfasst
- und
- (VI) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassend eine Polyethergruppe.

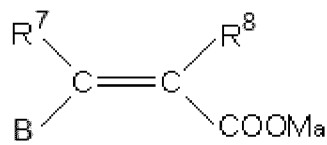
30

35

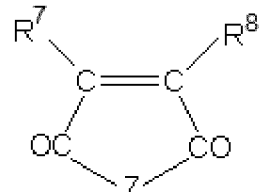
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das ethylenisch ungesättigte Monomer (V) durch mindestens eine der folgenden allgemeinen Formeln aus der Gruppe (Va), (Vb) und (Vc) repräsentiert wird

40

24



(Va)

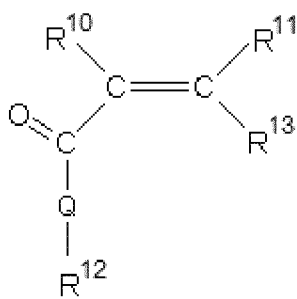


(Vb)

wobei

- 5 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen
- B für H, $-COOM_a$, $-CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R^9$, $-CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R^9$
- M für Wasserstoff, ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metallkation, Ammoniumion oder einen organischen Aminrest
- a für 1/3, 1/2 oder 1
- 10 R^9 für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen ggf. substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen
- q unabhängig voneinander für jede $(C_qH_{2q}O)$ -Einheit gleich oder
- 15 verschieden 2, 3 oder 4 und
- r für 0 bis 200
- Z für O, NR^{16}
- R^{16} unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest,
- 20 C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

stehen,



(Vc)

25

mit

- 30 R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen ggf. substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

- 5 R^{12} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $(C_nH_{2n})-SO_3H$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ und $(C_nH_{2n})-NR^{14}_b$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und $b = 2$ oder 3
- 10 R^{13} für H , $-COOM_a$, $-CO-O(C_qH_{2q}O)_r-R^9$, $-CO-NH-(C_qH_{2q}O)_r-R^9$, wobei M_a , R^9 , q und r oben genannte Bedeutungen besitzen
- 15 R^{14} für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen.
- 20 Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH , NR^{15} oder O ; wobei R^{15} für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen steht.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Dispergiermittel mindestens ein wasserlösliches Polymer umfasst, welches ein mittleres Molgewicht (M_w) zwischen 5000 und 150.000 g/mol aufweist, welches durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Komponenten
aa) mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Reihe hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und
bb) mindestens ein Dispergiermittel, welches für die Dispergierung anorganischer Partikel in Wasser geeignet ist und
cc) Wasser,
solange miteinander in Kontakt gebracht werden, dass
der Schwebstoffanteil M größer als 25 Gew.-% ist,
wobei M nach folgender Methode bestimmt wird:
- 35 a) Herstellen einer Suspension, wobei 2 Gramm der Zusammensetzung, bezogen auf den Feststoffanteil, auf 100 ml Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden
- 40 b) Umfüllen der Suspension in einen Messzylinder, so dass eine Höhe von 20 cm im Messzylinder erreicht wird
- c) 24 Stunden bei 20 °C stehen lassen
- d) Vollständiges dekantieren des Überstands in ein Becherglas

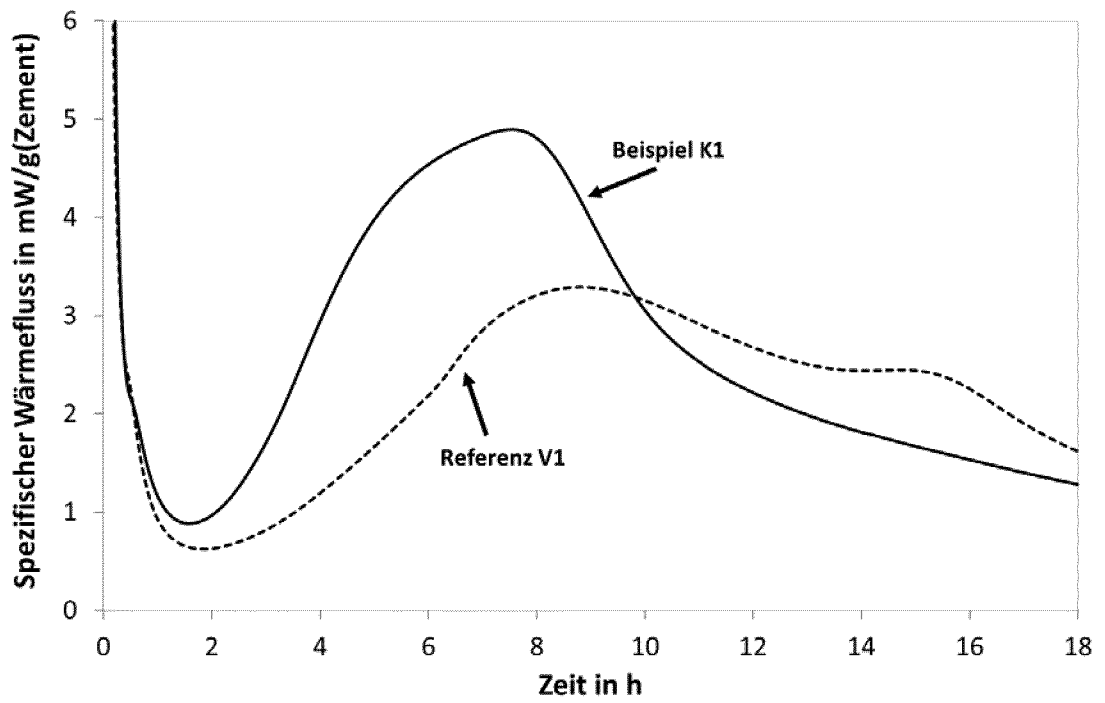
- e) Quantitative Bestimmung der Masse m und des Feststoffgehalt FG für
- i) das Sediment im Messzylinder ($m_{Sediment}$ und $FG_{Sediment}$) und
- ii) den Überstand ($m_{Überstand}$ und $FG_{Überstand}$),

wobei der Schwebstoffanteil M wie folgt berechnet wird:

$$5 \quad M = FG_{Überstand} \cdot m_{Überstand} / (FG_{Sediment} \cdot m_{Sediment} + FG_{Überstand} \cdot m_{Überstand}) \cdot 100 \, \%.$$

- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das in Kontakt bringen unter Einbringen von Scherenergie stattfindet, wobei mehr als 100 kWh Scherenergie pro Tonne der Zusammensetzung eingebracht werden.
- 10
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponente aa) zu bb) zwischen 10 zu 1 und 1 zu 2 liegt.
- 15
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente aa) um ein hydraulisches Bindemittel, insbesondere Portlandzement handelt.
- 20
- 14. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Erhärtungsbeschleunigung von bauchemischen Mischungen, enthaltend Zement, Schlacke, vorzugsweise granuliert, Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfatzeemente und/oder Kalziumaluminatzeemente, vorzugsweise in bauchemischen Mischungen, die überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel enthalten.
- 25

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/069731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B40/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 283 260 A (KYOKADO ENG CO [JP]) 3 May 1995 (1995-05-03) examples 30,32	1,3,7-9, 12,13
X	----- WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11 March 2010 (2010-03-11) cited in the application the whole document	1-14
A	----- DE 694 07 418 T2 (LAFARGE SA [FR]) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application the whole document -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2016

Date of mailing of the international search report

11/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/069731

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2283260	A	03-05-1995	CN 1106878 A 16-08-1995
			CN 1248556 A 29-03-2000
			GB 2283260 A 03-05-1995
			JP 2869843 B2 10-03-1999
			JP H07119138 A 09-05-1995
			MY 117978 A 30-08-2004
			TW 289768 B 01-11-1996
			US 5549419 A 27-08-1996

WO 2010026155	A1	11-03-2010	AU 2009289267 A1 11-03-2010
			BR PI0918283 A2 15-12-2015
			CA 2735705 A1 11-03-2010
			CN 102216234 A 12-10-2011
			DE 202009017741 U1 20-05-2010
			EP 2321235 A1 18-05-2011
			EP 2664595 A2 20-11-2013
			EP 2664596 A2 20-11-2013
			JP 2012501293 A 19-01-2012
			JP 2015147939 A 20-08-2015
			JP 2016000695 A 07-01-2016
			RU 2011112305 A 10-10-2012
			TW 201016629 A 01-05-2010
			US 2011269875 A1 03-11-2011
			WO 2010026155 A1 11-03-2010

DE 69407418	T2	14-05-1998	AT 161245 T 15-01-1998
			CA 2168253 A1 09-02-1995
			DE 69407418 D1 29-01-1998
			DE 69407418 T2 14-05-1998
			DK 0711259 T3 24-08-1998
			EP 0711259 A1 15-05-1996
			ES 2110245 T3 01-02-1998
			FR 2708592 A1 10-02-1995
			JP 3607291 B2 05-01-2005
			JP H09500605 A 21-01-1997
			US 5709743 A 20-01-1998
			WO 9504007 A1 09-02-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B40/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 283 260 A (KYOKADO ENG CO [JP]) 3. Mai 1995 (1995-05-03) Beispiele 30,32	1,3,7-9, 12,13
X	----- WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11. März 2010 (2010-03-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	----- DE 694 07 418 T2 (LAFARGE SA [FR]) 14. Mai 1998 (1998-05-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, Irene

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/069731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2283260	A	03-05-1995	CN 1106878 A 16-08-1995
			CN 1248556 A 29-03-2000
			GB 2283260 A 03-05-1995
			JP 2869843 B2 10-03-1999
			JP H07119138 A 09-05-1995
			MY 117978 A 30-08-2004
			TW 289768 B 01-11-1996
			US 5549419 A 27-08-1996

WO 2010026155	A1	11-03-2010	AU 2009289267 A1 11-03-2010
			BR PI0918283 A2 15-12-2015
			CA 2735705 A1 11-03-2010
			CN 102216234 A 12-10-2011
			DE 202009017741 U1 20-05-2010
			EP 2321235 A1 18-05-2011
			EP 2664595 A2 20-11-2013
			EP 2664596 A2 20-11-2013
			JP 2012501293 A 19-01-2012
			JP 2015147939 A 20-08-2015
			JP 2016000695 A 07-01-2016
			RU 2011112305 A 10-10-2012
			TW 201016629 A 01-05-2010
			US 2011269875 A1 03-11-2011
			WO 2010026155 A1 11-03-2010

DE 69407418	T2	14-05-1998	AT 161245 T 15-01-1998
			CA 2168253 A1 09-02-1995
			DE 69407418 D1 29-01-1998
			DE 69407418 T2 14-05-1998
			DK 0711259 T3 24-08-1998
			EP 0711259 A1 15-05-1996
			ES 2110245 T3 01-02-1998
			FR 2708592 A1 10-02-1995
			JP 3607291 B2 05-01-2005
			JP H09500605 A 21-01-1997
			US 5709743 A 20-01-1998
			WO 9504007 A1 09-02-1995
