(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
18. September 2014 (18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/139857 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/054354

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. März 2014 (06.03.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13159010.1 13. März 2013 (13.03.2013) EP

(71) Anmelder: **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: **HONERT, Dieter**; Landfriedstrasse 12, 69234 Dielheim (DE). **HELLER, Thomas**; Eschelbronner-Str. 20, 74909 Meckesheim (DE). **MÜLLER, Thomas**; Bahnhofstrasse 53, 69115 Heidelberg (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, LT, 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, 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: USE OF POLYCARBOXYLATE ETHERS IN COMBINATION WITH OTHER ADDITIVES FOR MILLING CEMENT

(54) Bezeichnung : EINSATZ VON POLYCARBOXYLATETHERN IN KOMBINATION MIT WEITEREN ZUSATZMITTELN FÜR DIE ZEMENTMAHLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of an aqueous composition containing at least one polycarboxylate ether as a cement milling additive. The aqueous composition contains one or more additives, or the aqueous composition is used in combination with one or more additives, and the additives are selected from 1,3-propandiol, a carboxylic acid, a sulfonated amino alcohol, boric acid, a boric acid salt, a phosphoric acid salt, sorbitol, a saccharide, a gluconate, iron sulfate, tin sulfate, an antimon salt, an alkali salt, an earth alkali salt, lignosulfonate, glycerin, melamine, melamine sulfonate, and mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens einen Polycarboxylatether als Zementmahlhilfsmittel, wobei die wässrige Zusammensetzung ein oder mehrere Zusatzmittel enthält oder die wässrige Zusammensetzung in Kombination mit einem oder mehreren Zusatzmitteln verwendet wird, und wobei das Zusatzmittel ausgewählt ist aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen davon.

WO 2014/139857 A1

Einsatz von Polycarboxylatethern in Kombination mit weiteren Zusatzmitteln für die Zementmahlung

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zementmahlhilfsmitteln, das Zementmahlhilfsmittel und ein Verfahren zur Herstellung von Zement unter Verwendung des Zementmahlhilfsmittels.

Stand der Technik

Die Herstellung von Zement ist ein sehr komplexer Prozess. Zement ist bekanntermaßen sehr empfindlich gegenüber Wasser, unabhängig davon, ob es in flüssigem oder gasförmigen Zustand vorliegt, denn Zement bindet hydraulisch ab, das heißt, er erhärtet unter dem Einfluss von Wasser innerhalb kurzer Zeit zu einem sehr stabilen Festkörper. Ein zentraler Schritt in der Zementherstellung ist das Mahlen des Klinkers. Da Klinker sehr hart sind, ist das Zerkleinern sehr aufwändig. Für die Eigenschaften des Zementes ist es wichtig, dass er als feines Pulver vorliegt. Deshalb ist die Feinheit des Zementes ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Um das Zerkleinern in Pulverform zu erleichtern werden sogenannte Zementmahlhilfsmittel eingesetzt. Dadurch werden die Mahlzeiten und Energiekosten stark reduziert. Solche Zementmahlhilfsmittel sind üblicherweise ausgewählt aus der Klasse umfassend Glykole wie Alkylenglykole, Amine oder Aminoalkohole.

So beschreibt beispielsweise US 5,084,103 Trialkanolamine, wie Triisopropanolamin (TIPA) oder N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl)amin und Tris(2-hydroxybutyl)amin als Mahlhilfsmittel für Klinker.

Weiterhin sind wasserlösliche Polycarboxylate als Mahlhilfsmittel für die Herstellung von wässrigen Suspensionen von Mineralien wie Kalk oder Pigmente insbesondere für den Einsatz in der Papierherstellung aus WO 97/10308 oder EP 0100947 A1 bekannt. US 2002/0091177 A1 beschreibt den Einsatz von Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren als Mahlhilfsstoff zur Herstellung von wässrigen Suspensionen von gemahlenen Mineralfüllem. Weiterhin beschreibt dieses Dokument, dass eine Zement, welcher mit einer solchen wässrigen Suspension vermischt wird zu verbesserter Frühfestigkeit führt. In keinen dieser Dokumente ist jedoch ein Zementmahlhilfsmittel offenbart.

Der Einsatz von sogenannten Beton-Verflüssigern ist seit langem bekannt. Beispielsweise ist aus EP 1138697 B1 oder EP 1061089 B1 bekannt, dass (Meth) acrylat-Polymere mit Ester- und gegebenenfalls Amidseitenketten als Beton-Verflüssiger geeignet sind. Hierbei wird dieser Betonverflüssiger dem Zement als Zusatzmittel zugegeben oder dem Zement vor dem Mahlen zugesetzt, und führt zu einer starken Verflüssigung, beziehungsweise Reduktion des Wasserbedarfs, des daraus hergestellten Betons oder Mörtels.

In der WO 2005/123621 wird der Einsatz von speziellen Polycarboxylatethern, auch in Kombination mit Glykolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren, als Zementmahlhilfsmittel beschrieben. Es wurde festgestellt, dass durch die Kombination der speziellen Polycarboxylatether mit Glykolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren die Nachteile der bekannten Mahlhilfsmittel aufgehoben oder stark reduziert werden können, ohne dass die vorteilhaften Wirkungen des Polycarboxylatethers verloren gehen.

Zur Erzielung der gewünschten Wirkung können dabei häufig relativ große Mengen an recht kostspieligen Glykolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren erforderlich sein, so dass hier noch Optimierungsbedarf besteht.

US 6641661 B1 betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Frühfestigkeit von Zement, umfassend die Zugabe eines Wasserreduzierers umfassend ein Polyoxyalkylen-Polymer, eines Zuckers, eines Alkali- oder Erdalkalimetallchlorids und eines Amins zum Zement während des Mahlens.

US 2004/149172 A1 betrifft ein Zementadditiv, das einen flüssigen Träger, ein Alkali- oder Erdalkalisalz als feste Teilchen und eine weitere Komponente, die ein Amin, Alkanolamin, modifiziertes Polyethylenamin, Glycol, ein Kohlenhydrat oder ein Tensid sein kann, umfasst. Der flüssigen Träger kann ein Polycarboxylat sein.

WO 2011/033124 A1 betrifft die Verwendung eines Zusatzmittels umfassend ein Ligninsulfonat zur Verminderung des Aufschwimmens von Russ auf mineralischen Bindemitteln. Das Zusatzmittel kann ein Polycarboxylat-Kammpolymer enthalten.

EP 1728771 A2 beschreibt ein Mahlhilfsmittel für Teilchen wie Zement, das ein aus Biomasse abgeleitetes Polyol umfasst, und ein zweites Mahlhilfsmittel enthalten kann, welches u.a. aus Triethanolamin, Essigsäure, Kohlenhydraten, Polycarboxylatether, Chloriden, Nitriten oder Nitraten ausgewählt sein kann.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung betrifft daher die Bereitstellung eines Mahlhilfsmittels, mit dem die Effizienz der Mahlung von Zement optimiert werden kann. Dies konnte überraschenderweise durch eine Kombination von einem Polycarboxylatether mit speziellen Zusatzmitteln erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens einen Polycarboxylatether als Zementmahlhilfsmittel, wobei die wässrige Zusammensetzung ein oder

mehrere Zusatzmittel enthält oder die wässrige Zusammensetzung in Kombination mit einem oder mehreren Zusatzmitteln verwendet wird, und wobei das Zusatzmittel ausgewählt ist aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen davon.

Es ist bekannt, dass Polycarboxylatether, die als Improver zur Zementmahlung zugegeben werden, keine sehr guten Mahlhilfen sind. Es hat sich gezeigt, dass die Polycarboxylatether in Abmischung mit den speziellen Zusatzmitteln gemäß der vorliegenden Erfindung erstaunlicherweise ähnliche Mahleigenschaften wie die reinen Substanzen haben.

Polycarboxylatether haben je nach Anforderung unterschiedliche Wirkungen auf die Verarbeitbarkeit von Frischbeton bzw. Frischmörtel. So ergeben sogenannte Precast-Polymere eine hohe Anfangsverflüssigung und starkes Rücksteifen. Dagegen ergeben sogenannte Slump-Keeper-Polymere eine gute Anfangsverflüssigung und geringes Rücksteifen. Es wurde festgestellt, dass Abmischungen der Polycarboxylatether mit den speziellen Zusatzmitteln gemäß der Erfindung hergestellt werden können, die bezüglich der Verarbeitbarkeit des Frischbetons bzw. Frischmörtels die gleichen Tendenzen wir reine Polycarboxylatether zeigen. Darüber hinaus war es überraschend, dass Abmischungen der Polycarboxylatether mit den speziellen Zusatzmitteln gemäß der Erfindung hergestellt werden können, die kaum Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, wie z.B. Ausbreitmaß, zeigen.

Somit steigern die erfindungsgemäßen Abmischungen aus PCE und Zusatzmittel die Mahlbarkeit. Zusätzlich kann mit diesen Zementzusatzmitteln die Verarbeitbarkeit des aus diesem Zement hergestellten Frischbetons eingestellt werden. Weiterhin ist es möglich mit solchen Abmischungen die Mahleffizienz des Zementes zu steigern ohne die Verarbeitbarkeit des daraus

hergestellten Betons zu beeinflussen. Ob bzw. wie stark die Verarbeitbarkeit beeinflusst wird, hängt unter anderem von der chemischen Struktur des eingesetzten PCE ab.

Durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Zementzusatzmittel kann die Effizienz der Mahlung von Zement, hydraulischen, latent hydraulischen, nicht hydraulischen und/oder puzzolanischen Stoffen gesteigert werden.

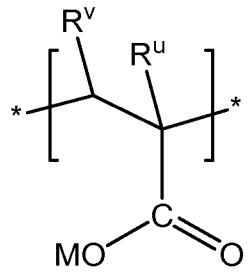
Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Zementmahlhilfsmittel aus einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend einen Polycarboxylatether in Kombination mit einem oder mehreren speziellen Zusatzmitteln und deren Verwendung als Zementmahlhilfsmittel.

Die wässrige Zusammensetzung enthält mindestens einen Polycarboxylatether (PCE). Es können alle gängigen Polycarboxylatether eingesetzt werden. Der Polycarboxylatether ist insbesondere ein Kammpolymer, welches über einen Polycarboxylatrückgrat und Polyetherseitenketten verfügt, wobei die Polyetherseitenketten bevorzugt über Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an das Polycarboxylatrückgrat gebunden sind. Sofern in folgenden Angaben auf den Polycarboxylatether Bezug genommen wird, gilt die Angabe immer auch für die vorstehend genannten bevorzugten Formen und insbesondere für das nachstehend definierte Kammpolymer **KP** als bevorzugte bzw. besonders bevorzugte Ausführungsformen entsprechend.

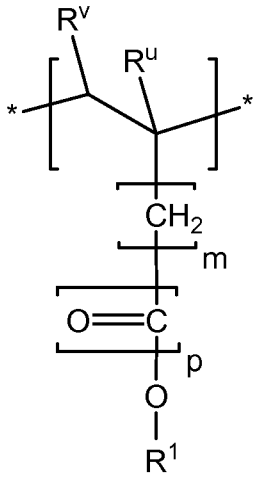
Der Polycarboxylatether ist bevorzugt ein Kammpolymer **KP**, das folgende Teilstruktureinheiten umfasst oder daraus besteht:

a) a Molanteile einer Teilstruktureinheit **S1** der Formel (I)



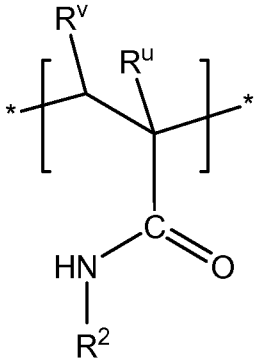
(I)

b) b Molanteile einer Teilstruktureinheit **S2** der Formel (II)



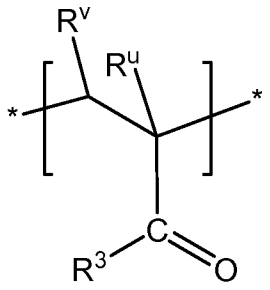
(II)

c) c Molanteile einer Teilstruktureinheit **S3** der Formel (III)



(III)

d) d Molanteile einer Teilstruktureinheit **S4** der Formel (IV)



(IV)

wobei

M unabhängig voneinander H^+, ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt,

jedes R^u unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

jedes R^v unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder COOM steht,

m = 0, 1 oder 2 ist,

p = 0 oder 1 ist,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe oder für $-[AO]_n-R^4$ steht,

wobei A = C_2- bis C_4-Alkylen, R^4 für H, eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und n = 2 – 250,

R^3 unabhängig voneinander für NH_2, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$ stehen,

wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für

eine C_1- bis C_{20}–Alkylgruppe, –Cycloalkylgruppe –Alkylaryl¬gruppe oder –Arylgruppe stehen,

oder für eine Hydroxyalkylgruppe oder für eine Acetoxyethyl- (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) oder eine Hydroxyisopropyl- (HO-CH(CH_3)-CH_2-) oder eine Acetoxyisopropylgruppe (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-) stehen;

oder R^5 und R^6 bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen;

R^7 eine C_2 –C_4-Alkylengruppe ist,

R^8 und R^9 je unabhängig voneinander eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarygruppe, -Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe darstellen,

und wobei a, b, c und d Molanteile der jeweiligen Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** darstellen, mit

a/b/c/d = (0,1 – 0,9) / (0,1 – 0,9) / (0 – 0,8) / (0 – 0,8),

insbesondere a/b/c/d = (0,3 – 0,9) / (0,1 – 0,7) / (0 – 0,6) / (0 – 0,4),

bevorzugt a/b/c/d = (0,5 – 0,8) / (0,2 – 0,4) / (0,001 – 0,005) / 0

und mit der Massgabe dass a + b + c + d = 1 ist.

Die Abfolge der Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** kann alternierend, blockartig oder zufällig sein. Prinzipiell ist es auch möglich, dass zusätzlich zu den Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** weitere Struktureinheiten vorliegen.

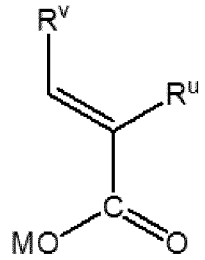
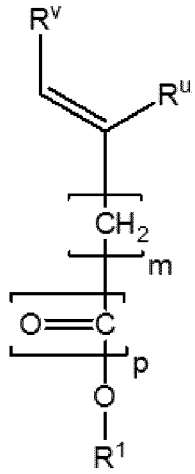
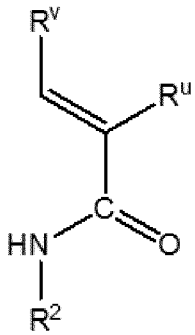
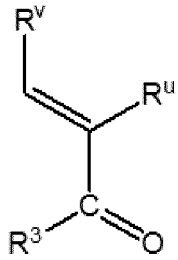
Bevorzugt weisen die Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3**, und **S4** zusammen einen Gewichtsanteil von wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-%, am Gesamtgewicht des Kammpolymers **KP** auf.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist das Kammpolymer **KP** insbesondere frei von aromatischen Verbindungen und/oder aromatischen Struktureinheiten.

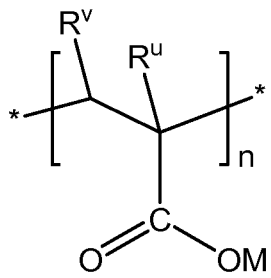
Ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht (M_w) des Polycarboxylatethers, bevorzugt des Kammpolymers **KP,** beträgt insbesondere 5'000 – 150'000 g/mol, im Speziellen 10'000 – 100'000 g/mol. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht (M_W) wird hier und im folgenden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei Polyethylenglycol (PEG) als Standard verwendet wird.

Die Herstellung der Kammpolymere ist dem Fachmann an sich bekannt und kann beispielsweise durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere der Formel (I_m), (II_m), (III_m) bzw. (IV_m) erfolgen, was zu einem

Kammpolymer **KP** mit den Teilsstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** führt. Die Reste R^u, R^v, R^1, R^2, R^3, M, m und p sind dabei wie vorstehend beschreiben definiert.

			
(I_m)	(II_m)	(III_m)	(IV_m)

Ebenfalls möglich ist die Herstellung der Kammpolymere **KP** durch polymeranaloge Umsetzung einer Polycarbonsäure der Formel (V).



(V).

Bei der polymer-analogen Umsetzung wird die Polycarbonsäure der Formel (V) mit den korrespondierenden Alkoholen oder Aminen (z.B. HO-R^1, H_2N-R^2, H-R^3) verestert bzw. amidiert und dann allenfalls neutralisiert oder teilneutralisiert (je nach Art des Rests M z.B. mit Metallhydroxiden oder Ammoniak). Details zur polymer-analogen Umsetzung sind offenbart beispielsweise in EP 1 138 697 B1 auf Seite 7 Zeile 20 bis Seite 8 Zeile 50, sowie in dessen Beispielen oder in EP 1 061 089 B1 auf Seite 4, Zeile 54 bis Seite 5 Zeile 38 sowie in dessen den Beispielen. In einer Abart davon, wie sie in EP 1 348 729 A1 auf Seite 3 bis Seite 5 sowie in dessen Beispielen beschrieben sind, kann das Kammpolymer in festem Aggregatszustand hergestellt werden. Die Offen-

barung dieser genannten Patentschriften wird hiermit insbesondere durch Bezugnahme eingeschlossen. Die Herstellung durch polymer-anloge Umsetzung ist bevorzugt.

Entsprechende Kammpolymere werden auch von Sika Schweiz AG unter der Handelsnamenreihe ViscoCrete® kommerziell vertrieben.

Bevorzugt sind Kammpolymere **KP,** wobei R^1 oder R^2 unabhängig voneinander für $-[AO]_n-R^4$ steht, wobei A = C_2- bis C_4-Alkylen, R^4 für H, eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und n = 2 – 250.

Ganz besonders geeignet sind Kammpolymere **KP** wobei

a) der Rest R^v für Wasserstoff steht,

b) der Rest R^u für Wasserstoff oder für eine Methylgruppe oder für eine Mischung aus einer Methylgruppe und Wasserstoff steht. In letzterem Fall, beträgt ein Molverhältnis der Methylgruppe zum Wasserstoff insbesondere 25:75 – 75:25, insbesondere 40:60 – 60:40.

c) m = 0 ist,

d) p = 1 ist,

e) R^1, jeweils unabhängig voneinander, für $-[AO]_n-R^4$ mit n = 20 – 70 und A = C_2-Alkylen steht,

f) R^2, jeweils unabhängig voneinander, für $-[AO]_n-R^4$, wobei A insbesondere für eine Mischung aus C_2- und C_3-Alkylen steht, R_4 mit Vorteil eine Methylgruppe darstellt und insbesondere n = 20 – 70 ist. Ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht der Gruppe $-[AO]_n-R^4$ beträgt dabei mit Vorteil 1'000 – 3'000 g/mol. Ein Molverhältnis der C_2-Alkyleneinheiten zu den C_3-Alkyleneinheiten beträgt insbesondere 25:75 – 75:25, insbesondere 40:60 – 60:40.

g) R^4 eine Methylgruppe darstellt und/oder

h) a/b/c/d = (0,5 – 0,8) / (0,2 – 0,4) / (0,001 – 0,005) / 0.

Die Herstellung der wässrigen Zusammensetzung erfolgt durch Zusetzen von Wasser bei der Herstellung des Polycarboxylatethers oder durch nachträgliches Vermengen von Polycarboxylatether mit Wasser.

Der Anteil des Polycarboxylatethers in der wässrigen Zusammensetzung kann in breiten Bereichen variieren. Typischerweise beträgt der Anteil des Polycarboxylatethers z.B. 5 bis 90 Gewichts-%, insbesondere 10 bis 50 Gew. -%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Je nach Art des Polycarboxylatethers entsteht eine Dispersion oder eine Lösung. Bevorzugt wird eine Lösung.

Wie bereits vorstehend beschrieben, ist gemäß WO 2005/123621 die Verwendung wässriger Zusammensetzungen enthaltend einen Polycarboxylatether in Kombination mit mindestens einem weiteren Mahlhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren bekannt.

Beispiele für geeignete Glykole, organische Amine und Ammoniumsalze von organischen Aminen mit Carbonsäuren sind Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Polyethylenglykol, insbesondere mit 6 oder mehr Ethylen-Einheiten, z.B. PEG 200, Neopentylglykol, Hexylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin (TEA), Diethanolisopropanolamin, Ethanoldiisopropanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin (TIPA), N-Methyldiisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, Tetrahydroxyethylethylendiamin (THEED) und Tetrahydroxyisopropylethylendiamin (THIPD) und Salze dieser Amine.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die wässrige Zusammensetzung enthaltend einen Polycarboxylatether zusammen mit einem oder mehreren speziellen Zusatzmitteln als Zementmahlhilfsmittel verwendet, wobei das eine oder die mehreren Zusatzmittel in der wässrigen Zusammensetzung enthalten

sind und als gesonderte Komponente zusammen mit der wässrigen Zusammensetzung eingesetzt werden.

Bevorzugt ist eine wässrige Zusammensetzung, die mindestens einen Polycarboxylatether und das eine oder die mehreren Zusatzmittel enthält.

Prinzipiell ebenfalls möglich, wenn auch weniger bevorzugt, ist der Einsatz einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens einen Polycarboxylatether in Kombination mit einem oder mehreren Zusatzmitteln als gesonderte Komponente, das heißt, dass in diesem Fall die wässrige Zusammensetzung und die eine oder die mehreren Zusatzmittel getrennt voneinander vorliegen und während oder bevorzugt vor dem Mahlen des Klinkers oder Zements gesondert voneinander zum Klinker oder Zement zugegeben werden.

Das Zusatzmittel ist ausgewählt aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen aus zwei oder mehr dieser Zusatzmittel.

Die Carbonsäure ist vorzugsweise ausgewählt aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Zitronensäure.

Der Begriff Ligninsulfonat umfasst die Substanzen Natriumligninsulfonat (CAS-Nr. 8061-51-6), Magnesiumligninsulfonat (CAS-Nr. 8061-54-9), Calciumligninsulfonat (CAS-Nr. 8061-52-7). Das Kation spielt für die Wirksamkeit in der vorliegenden Erfindung keine Rolle.

Das Alkali- oder Erdalkalisalz ist vorzugsweise ausgewählt aus Alkali- oder Erdalkalihalogenid, Alkali- oder Erdalkalinitrat, Alkali- oder Erdalkalinitrit und Alkali- oder Erdalkalithiocyanat. Beispiele für Alkali- und Erdalkalihalogenide sind Alkali- und Erdalkalichloride, Alkali- und Erdalkalifluoride, Alkali- und

Erdalkalibromide und Alkali- und Erdalkaliiodide. Beispiele für geeignete Alkali- und Erdalkalimetalle für diese Salze sind Li, Na, K, Mg und Ca. Konkrete Beispiele sind Calciumchlorid, Natriumchlorid, Natriumthiocyanat und Natriumcarbonat.

Borsäure und deren Salze, Salze der Phosphorsäure, Saccharide, Sorbit und Glukonate sind auch als Verzögerer bekannt. Bei den Sacchariden bzw. Kohlenhydraten kann es sich um Polysaccharide und Oligosaccharide oder Zucker handeln. Ein Beispiel für ein Glukonat ist Natriumglukonat.

Eisensulphat, Zinnsulphat und Antimonsalze sind auch als Chromat(VI) reduzierende Substanzen in Zementen bekannt.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Zusatzmitteln kann die wässrige Zusammensetzung mindestens ein weiteres Mahlhilfsmittel enthalten oder die wässrige Zusammensetzung und das oder die Zusatzmittel in Kombination mit mindestens einem weiteren Mahlhilfsmittel verwendet werden, wobei das weitere Mahlhilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glykolen, Polyolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren.

Konkrete Beispiele für geeignete Glykole, organische Amine und Ammoniumsalze von organischen Aminen mit Carbonsäuren wurden vorstehend genannt. Als Glykole sind dabei insbesondere Alkylenglykole geeignet, vor allem der Formel $OH-(CH_2-CH_2O)_n-CH_2CH_2-OH$ mit n = 0 - 20, insbesondere 0, 1, 2 oder 3. Als organische Amine sind insbesondere Alkanolamine bevorzugt, vor allem Trialkanolamine, bevorzugt Triisopropanolamin (TIPA) oder Triethanolamin (TEA).

Auch bei dieser Variante, bei der zusätzlich mindestens ein weiteres Mahlhilfsmittel eingesetzt wird, enthält die wässrige Zusammensetzung bevorzugt neben dem Polycarboxylatether, das oder die Zusatzmittel und mindestens ein Mahlhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolen,

organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren.

Es ist aber, obwohl nicht bevorzugt, auch möglich, dass das oder die Zusatzmittel und das mindestens eine Mahlhilfsmittel jeweils oder gemeinsam als gesonderte Komponente vorliegen, dass die wässrige Zusammensetzung das oder die Zusatzmittel enthält und das mindestens eine Mahlhilfsmittel als gesonderte Komponente vorliegt oder dass die wässrige Zusammensetzung das mindestens eine Mahlhilfsmittel enthält und das oder die Zusatzmittel als gesonderte Komponente vorliegen. In diesen Fällen wird während oder bevorzugt vor dem Mahlen des Klinkers oder des Zements die wässrige Zusammensetzung und die eine oder zwei weiteren Komponenten gesondert voneinander zum Klinker oder zum Zement zugegeben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das weitere Mahlhilfsmittel ein Alkanolamin und das Zusatzmittel eine Carbonsäure oder ein Verzögerer ausgewählt aus Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid und einem Glukonat, wobei die Carbonsäure oder der Verzögerer in der wässrigen Zusammensetzung enthalten ist oder in Kombination mit der wässrigen Zusammensetzung verwendet wird, wobei die Carbonsäure oder der Verzögerer vorzugsweise zusammen mit dem Alkanolamin in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind.

Die wässrige Zusammensetzung kann weitere Bestandteile enthalten. Beispiele hierfür sind organische Lösungsmittel oder Additive, wie sie in der Betontechnologie geläufig sind, insbesondere oberflächenaktive Stoffe, Stabilisatoren gegen Hitze und Licht, Farbstoffe, Entschäumer, Beschleuniger, Korrosionsinhibitoren, Luftporenbildern.

Die wässrige Zusammensetzung wird in Kombination mit dem oder den Zusatzmitteln und gegebenenfalls dem mindestens einen weiteren Mahlhilfsmittel dem Klinker oder dem Zement vor dem Mahlen zugegeben und anschließend zum Zement oder zum feineren Zement gemahlen, wobei das

oder die Zusatzmittel und/oder das optionale weitere Mahlhilfsmittel in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind oder gesondert zugegeben werden. Grundsätzlich kann die Zugabe der wässrigen Zusammensetzung in Kombination mit dem oder den Zusatzmitteln und gegebenenfalls dem mindestens einen weiteren Mahlhilfsmittel auch während des Mahlprozess erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe vor dem Mahlen.

Die Zugabe kann vor, während oder nach der Zugabe von Gips und gegebenenfalls anderen Zumahlstoffen, wie beispielsweise Kalk, Hochofenschlacken, Flugaschen oder Puzzolanen, erfolgen. Die wässrige Zusammensetzung kann auch für Mahlung von Zement oder die Herstellung von Mischzementen verwendet werden. Für Letzteres können individuelle Zemente, die jeweils separat durch Mahlung mit der wässrigen Zusammensetzung hergestellt werden, gemischt werden oder es wird eine Mischung von mehreren Zementklinkern mit der wässrigen Zusammensetzung gemahlen, um einen Mischzement zu erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verwendung der wässrigen Zusammensetzung in Kombination mit dem einen oder den mehreren Zusatzmitteln eignet sich gut als Zementmahlhilfsmittel. Es lassen sich damit aus Klinker verschiedenste Zemente herstellen oder solche Zemente vermahlen, z.B. solche nach DIN EN 197-1 klassierte Zemente wie CEM I (Portlandzement), CEM II, CEM III (Hochofenzement), CEM IV und CEM V. Bevorzugt ist CEM II.

Die wässrige Zusammensetzung wird bevorzugt dem Klinker oder Zement so zudosiert, dass der Anteil des Polycarboxylatethers 0,001 – 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,2 Gew. -%, bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den zu mahlenden Klinker oder den zu mahlenden Zement beträgt.

Es hat sich deshalb unter anderem gezeigt, dass bereits bedeutend kleinere Konzentrationen des Polymers A in Bezug auf den Zement wirkungsvoll als Zementmahlhilfsmittel eingesetzt werden können, wenn es in Kombination mit dem vorstehend beschriebenen Zusatzmittel eingesetzt wird. Typischerweise

wurden nach dem Stand der Technik etwa 0,2 bis 1,5 Gew.-% Polycarboxylatether als Verflüssiger dem Zement zugesetzt.

Der Mahlprozess erfolgt üblicherweise in einer Zementmühle. Es können aber grundsätzlich auch andere Mühlen, wie sie z.B. in der Zementindustrie bekannt sind, eingesetzt werden. Je nach Mahldauer verfügt der Zement über unterschiedliche Feinheit. Die Feinheit von Zement wird typischerweise nach Blaine in cm^2/g angegeben. Andererseits ist für die Feinheit auch die Partikelgrößenverteilung von Praxisrelevanz. Solche Partikelgrößenanalysen werden üblicherweise durch Lasergranulometrie oder Luftstrahlsiebe ermittelt.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verwendung der wässrigen Zusammensetzung in Kombination mit dem einen oder den mehreren Zusatzmitteln kann die Mahlzeit zur Erreichung der gewünschten Feinheit, z.B. der Blaine-Feinheit, reduziert werden. Durch die dadurch reduzierten Energiekosten ist der Einsatz dieser Zementmahlhilfsmittel wirtschaftlich sehr interessant.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass durch eine Kombination von Polycarboxylatether mit den beschriebenen Zusatzmitteln ein Zementmahlhilfsmittel erhalten wird, welches die Vorteile des Polycarboxylatethers und der Zusatzmittel kombiniert und deren Nachteile verringert oder sogar verschwinden lässt. Der so hergestellte Zement kann auch über einen stark reduzierten Wasseranspruch verfügen und exzellente Frühfestigkeiten, Aushärtungseigenschaften und ein großes Ausbreitmaß aufweisen.

Der derart gemahlene Zement findet wie jeder andere gemahlene Zement eine breite Anwendung z.B. in Beton, Mörteln, Vergussmassen, Injektionen oder Putzen.

Werden größere Mengen an Polycarboxylatether dem Zement während oder vor dem Mahlen des Klinkers zugeben, sind nach dessen Abmischung mit Wasser die von Polycarboxylatethern bekannten Verflüssigereigenschaften

ersichtlich. Somit ist es in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung möglich, dem Klinker oder Zement bereits während oder vor dem Mahlen soviel Polycarboxylatether in Form einer wässrigen Zusammensetzung in Kombination mit dem einen oder den mehreren Zusatzmitteln zuzugeben, wie sie üblicherweise dem Zement als Zusatzmittel zugegeben werden, um eine erwünschte Verflüssigung im Kontakt mit Wasser zu ermöglichen. Typischerweise beträgt diese Menge 0,2 bis 1,5 Gew. -% Polycarboxylatether in Bezug auf den Zement. Somit ist gemäß dieser Ausführungsform kein nachträgliches Zumischen eines Verflüssigers mehr nötig und spart deshalb einen Arbeitsgang beim Anwender des Zementes. Ein derartiger Zement stellt daher ein "ready-to-use"- Produkt dar, welches in großen Mengen hergestellt werden kann.

Es folgen Beispiele zur weiteren Erläuterung der Erfindung, die die Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen.

Beispiele

Die Mahlfeinheit wurde über das Luftdurchlässigkeitsverfahren (Blaine) nach EN 196 mittels Blaine-Automat der Firma Wasag Chemie bestimmt. Das Ausbreitmaß wurde nach EN 13395 an einem Normmörtel bestimmt (Wasser/ Zement = 0,5 bezogen auf das Gewicht).

Als Polycarboxylatether wurden handelsübliche Polycarboxlatether (PCE) eingesetzt, wie sie z.B. als Produkte für Betonzusatzmittel von der Sika Schweiz AG vertrieben werden. Es handelt sich um Kammpolymere KP wie vorstehend definiert, wobei PCE 1 ein Kammpolymer KP auf Basis einer Poly(acrylat)-Hauptkette ($R^v = R^u = H$) und PCE 2 ein Kammpolymer KP auf Basis einer Poly(methacrylat)-Hauptkette ($R^v = H$ und $R^u = Me$) sind. Bei PCE 1 und PCE 2 sind jeweils m = 0, p = 1 und $R^1 = -[AO]_n-R^4$ mit A = C_2-Alkylen, n = 45 und $R^4 = CH_3$.

A. Mahlen eines Zementes mit einer Kombination von PCE und Zusatzmittel

Der Zement wurde in einer geschlossenen Laborkugelmühle (sog. Batch-Mühle) gemahlen. Die Zusatzmittel wurden vor Beginn der Mahlung mit der für Zementadditive üblichen Dosierung in die Mühle gegeben. Der Zement im hier aufgeführten Beispiel hat eine Zusammensetzung entsprechend eines Zementes vom Typ CEM I nach der Norm EN 197-1.

Es können andere Zementtypen wie CEM II, CEM III, CEM IV oder CEM V in analoger Weise mit entsprechenden Ergebnissen behandelt werden.

Es wurden Mahlversuche ohne Additiv, nur mit Polycarboxylatether, nur mit Zusatzmittel und mit Mischungen von Polycarboxylatether und Zusatzmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemäß Tabelle 1 durchgeführt und die Mahlfeinheit der erhaltenen Zemente bestimmt. Der Gesamtwirkstoffgehalt aller getesteten wässrigen Lösungen war identisch.

Tabelle 1

		spezifische Oberfläche nach Blaine [cm²/g] (Mahlfeinheit)		
		Wässrige Lösung Einzeladditiv	Wässrige Lösung PCE 1/Additiv (Mischung 1:1)	Wässrige Lösung PCE 2/Additiv (Mischung 1:1)
Ref.-bsp. 1	ohne Additiv	1920		
Ref.-bsp. 2	PCE 1	2240		
Ref.-bsp. 3	PCE 2	2230		
	Glykole			
Ref.-bsp. 4	Monoethylenglykol	2415	2375	2385
Ref.-bsp. 5	Tetraethylenglykol	2505	2375	
Ref.-bsp. 6	PEG 200	2475	2360	
Ref.-bsp. 7	Neopentylglykol	2580	2460	
Ref.-bsp. 8	Propylenglykol	2515	2415	

	Zusatzmittel			
Bsp. 1	Ligninsulfonat	2130	2115	
Bsp. 2	Glycerin	2230	2280	
Bsp. 3	Melaminsulfonat	2180	2175	
Ref.-bsp. 9	ohne Additiv (Wiederholung)	1955		

B. Mahlen eines Zementes mit einer Dreikomponentenmischung aus PCE / Carbonsäure / Alkanolamin

Der Zement wurde in einer geschlossenen Laborkugelmühle (sog. Batch-Mühle) gemahlen. Die Zusatzmittel wurden vor Beginn der Mahlung mit der für Zementadditive üblichen Dosierung in die Mühle gegeben. Der Zement im hier aufgeführten Beispiel hat eine Zusammensetzung entsprechend eines Zementes vom Typ CEM II/A-S nach der Norm EN 197-1. Es können andere Zementtypen in analoger Weise mit entsprechenden Ergebnissen behandelt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

		spezifische Oberfläche nach Blaine [cm²/g]	Ausbreitmaß nach 5 min [mm]
Ref.-bsp. 10	ohne Additive	2369	---
Ref.-bsp. 11	Triethanolamin + Essigsäure	2977	198
Bsp. 4	PCE 2 + Triethanolamin + Essigsäure	2955	198

Das Ausbreitmaß wird nicht beeinflusst. Eine entsprechende Wirkung kann allgemein mit Kammpolymeren KP erzielt werden.

C. Mahlen eines Zementes mit einer Dreikomponentenmischung aus PCE / Verzögerer / Alkanolamin

Der Zement wurde in einer geschlossenen Laborkugelmühle (sog. Batch-Mühle) gemahlen. Die Zusatzmittel wurden vor Beginn der Mahlung mit der für Zementadditive üblichen Dosierung in die Mühle gegeben. Der Zement im hier aufgeführten Beispiel hat eine Zusammensetzung entsprechend eines Zementes vom Typ CEM II/B-LL nach der Norm EN 197-1. Es können andere Zementtypen in analoger Weise mit entsprechenden Ergebnissen behandelt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt und zeigen eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Mörtel durch die erfindungsgemäße Dreikomponenten-mischung.

Tabelle 3

			ohne Additiv (Referenz)	PCE 1 (Referenz)	PCE 1 + TEA (Referenz)	PCE 1 + TEA + Natrium-glukonat
Dosierung Additive		[%]*	---	0,2	0,2	0,2
Ausbreit-maß	5 min	[mm]	208	225	210	226
	30 min	[mm]	192	209	196	212
	60 min	[mm]	191	201	194	205

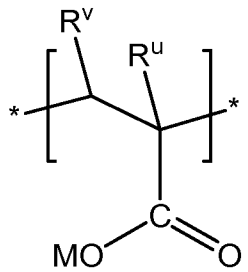
*Gew.-%, Gesamtgewicht der Additive bezogen auf Zement

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens einen Polycarboxylatether als Zementmahlhilfsmittel, wobei die wässrige Zusammensetzung ein oder mehrere Zusatzmittel enthält oder die wässrige Zusammensetzung in Kombination mit einem oder mehreren Zusatzmitteln verwendet wird, und wobei das Zusatzmittel ausgewählt ist aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen davon.

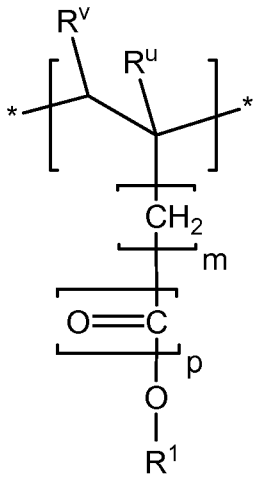
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polycarboxylatether ein Kammpolymer **KP** ist, das folgende Teilstruktureinheiten umfasst oder daraus besteht:

a) a Molanteile einer Teilstruktureinheit **S1** der Formel (I)



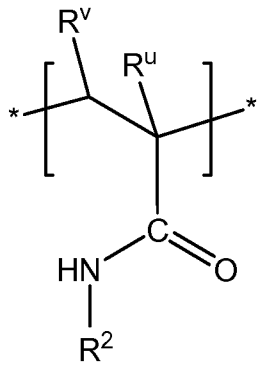
(I)

b) b Molanteile einer Teilstruktureinheit **S2** der Formel (II)



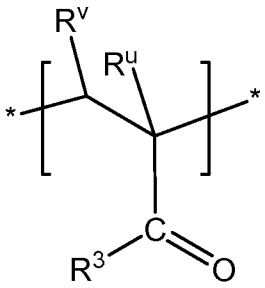
(II)

c) c Molanteile einer Teilstruktureinheit **S3** der Formel (III)



(III)

d) d Molanteile einer Teilstruktureinheit **S4** der Formel (IV)



(IV)

wobei

M unabhängig voneinander H^+, ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt,

jedes R^u unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

jedes R^v unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder COOM steht,

m = 0, 1 oder 2 ist,

p = 0 oder 1 ist,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe oder für $-[AO]_n-R^4$ steht,

wobei A = C_2- bis C_4-Alkylen, R^4 für H, eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und n = 2 – 250,

R^3 unabhängig voneinander für NH_2, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$ stehen,

wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für

eine C_1- bis C_{20}–Alkylgruppe, –Cycloalkylgruppe –Alkylaryl¬gruppe oder –Arylgruppe stehen, oder für eine Hydroxyalkylgruppe oder für eine Acetoxyethyl- (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) oder eine Hydroxyisopropyl- (HO-CH(CH_3)-CH_2-) oder eine Acetoxyisopropylgruppe (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-) stehen;

oder R^5 und R^6 bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen;

R^7 eine C_2 –C_4-Alkylengruppe ist,

R^8 und R^9 je unabhängig voneinander eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarygruppe, -Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe darstellen,

und wobei a, b, c und d Molanteile der jeweiligen Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** darstellen, mit
a/b/c/d = (0,1 – 0,9) / (0,1 – 0,9) / (0 – 0,8) / (0 – 0,8),
und mit der Massgabe dass a + b + c + d = 1 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali- oder Erdalkalisalz ausgewählt ist aus einem Alkali- oder Erdalkalihalogenid, einem Alkali- oder Erdalkalinitrat, einem Alkali- oder Erdalkalinitrit und einem Alkali- oder Erdalkalithiocyanat, und/oder die Carbonsäure ausgewählt ist aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Zitronensäure.

4. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein weiteres Mahlhilfsmittel enthält oder die wässrige Zusammensetzung und das oder die Zusatzmittel in Kombination mit mindestens einem weiteren Mahlhilfsmittel verwendet werden,

wobei das weitere Mahlhilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glykolen, Polyolen, organischen Aminen und Ammoniumsalzen von organischen Aminen mit Carbonsäuren.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Amin ein Aminoalkohol, insbesondere ein Trialkanolamin, bevorzugt Triisopropanolamin oder Triethanolamin, ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmittel eine Carbonsäure oder ein Verzögerer ausgewählt aus Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid und einem Glukonat ist, wobei die Carbonsäure oder der Verzögerer in der wässrigen Zusammensetzung enthalten ist oder in Kombination mit der wässrigen Zusammensetzung verwendet wird.

7. Verwendung nach irgendeinem der der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Kammpolymer **KP**
R^1, jeweils unabhängig voneinander, für $-[AO]_n-R^4$ mit n = 20 – 70 und A = C_2-Alkylen steht, wobei R^4 wie vorstehend definiert ist.

8. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Kammpolymer **KP**
a/b/c/d = (0,3 – 0,9) / (0,1 – 0,7) / (0 – 0,6) / (0 – 0,4),
bevorzugt a/b/c/d = (0,5 – 0,8) / (0,2 – 0,4) / (0,001 – 0,005) / 0
ist.

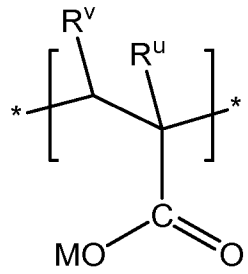
9. Verwendung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polycarboxylatethers, bevorzugt des Kammpolymers **KP**, 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew. -%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung beträgt.

10. Verwendung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung eine Dispersion oder eine Lösung ist.

11. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung einem Klinker oder Zement zudosiert wird, so dass der Anteil des Polycarboxylatethers, bevorzugt des Kammpolymers **KP,** 0,001 bis 1,5 Gew. -%, insbesondere 0,005 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den zu mahlenden Klinker oder den zu mahlenden Zement beträgt.

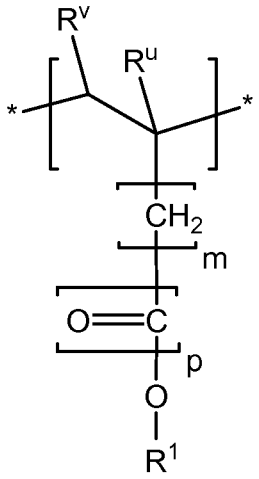
12. Zementmahlhilfsmittel aus
einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend mindestens einen Polycarboxylatether,
und einem oder mehreren Zusatzmitteln ausgewählt aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen davon,
wobei das oder die Zusatzmittel in der wässrigen Zusammensetzung enthalten sind oder das oder die Zusatzmittel eine gesonderte Komponente sind.

13. Zementmahlhilfsmittel nach Anspruch 12, wobei der Polycarboxylatether ein Kammpolymer **KP** ist, das folgende Teilstruktureinheiten umfasst oder daraus besteht:
a) a Molanteile einer Teilstruktureinheit **S1** der Formel (I)



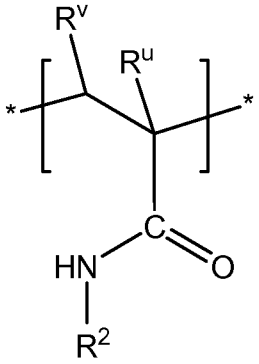
(I)

b) b Molanteile einer Teilstruktureinheit **S2** der Formel (II)



(II)

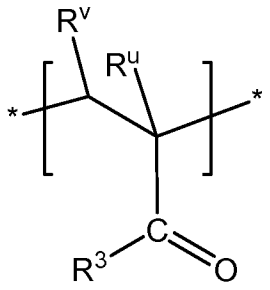
c) c Molanteile einer Teilstruktureinheit **S3** der Formel (III)



(III)

5

d) d Molanteile einer Teilstruktureinheit **S4** der Formel (IV)



(IV)

wobei

M unabhängig voneinander H^+, ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt,

jedes R^u unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

jedes R^v unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder COOM steht,

m = 0, 1 oder 2 ist,

p = 0 oder 1 ist,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe oder für $-[AO]_n-R^4$ steht,

wobei A = C_2- bis C_4-Alkylen, R^4 für H, eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und n = 2 – 250,

R^3 unabhängig voneinander für NH_2, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$ stehen,

wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für

eine C_1- bis C_{20}–Alkylgruppe, –Cycloalkylgruppe –Alkylaryl¬gruppe oder –Arylgruppe stehen,

oder für eine Hydroxyalkylgruppe oder für eine Acetoxyethyl- (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) oder eine Hydroxyisopropyl- (HO-CH(CH_3)-CH_2-) oder eine Acetoxyisopropylgruppe (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-) stehen;

oder R^5 und R^6 bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen;

R^7 eine C_2 –C_4-Alkylengruppe ist,

R^8 und R^9 je unabhängig voneinander eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarygruppe, -Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe darstellen,

und wobei a, b, c und d Molanteile der jeweiligen Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** darstellen, mit

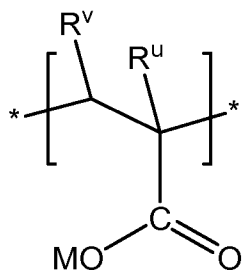
a/b/c/d = (0,1 – 0,9) / (0,1 – 0,9) / (0 – 0,8) / (0 – 0,8),

und mit der Massgabe dass a + b + c + d = 1 ist.

14. Verfahren zur Herstellung oder Mahlung von Zement, dadurch gekennzeichnet, dass einem Klinker oder Zement während oder vor dem Mahlen eine wässrige Zusammensetzung umfassend mindestens ein Polycarboxylatether und ein oder mehrere Zusatzmittel zugegeben wird, und der Klinker oder Zement gemahlen wird,
und das Zusatzmittel ausgewählt ist aus 1,3-Propandiol, einer Carbonsäure, einem sulphonierten Aminoalkohol, Borsäure, einem Salz der Borsäure, einem Salz der Phosphorsäure, Sorbit, einem Saccharid, einem Glukonat, Eisensulphat, Zinnsulphat, einem Antimonsalz, einem Alkalisalz, einem Erdalkalisalz, Ligninsulphonat, Glycerin, Melamin, Melaminsulphonat und Mischungen davon,
wobei das Zusatzmittel in der wässrigen Zusammensetzung enthalten ist oder die wässrige Zusammensetzung und das Zusatzmittel gesondert zum Klinker oder Zement gegeben werden.

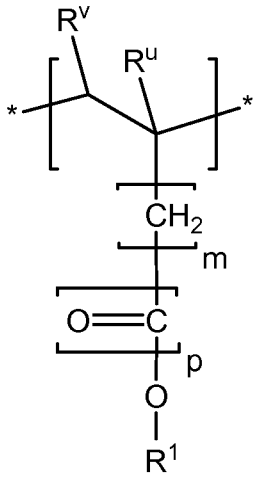
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Polycarboxylatether ein Kammpolymer **KP** ist, das folgende Teilstruktureinheiten umfasst oder daraus besteht:

a) a Molanteile einer Teilstruktureinheit **S1** der Formel (I)



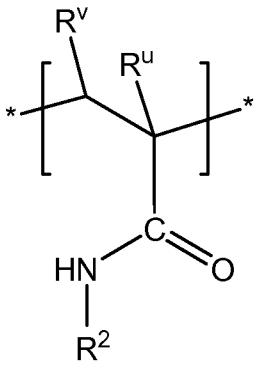
(I)

b) b Molanteile einer Teilstruktureinheit **S2** der Formel (II)



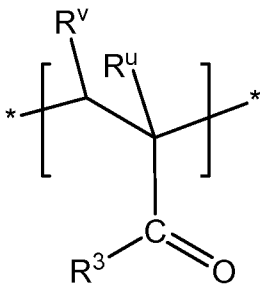
(II)

c) c Molanteile einer Teilstruktureinheit **S3** der Formel (III)



(III)

d) d Molanteile einer Teilstruktureinheit **S4** der Formel (IV)



(IV)

wobei

M unabhängig voneinander H^+, ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt,

jedes R^u unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

jedes R^v unabhängig von den anderen für Wasserstoff oder COOM steht,
m = 0, 1 oder 2 ist,
p = 0 oder 1 ist,
R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe,
-Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe oder für $-[AO]_n-R^4$ steht,
wobei A = C_2- bis C_4-Alkylen, R^4 für H, eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und n = 2 – 250,
R^3 unabhängig voneinander für NH_2, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$ stehen,
wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für
eine C_1- bis C_{20}–Alkylgruppe, –Cycloalkylgruppe
–Alkylaryl¬gruppe oder –Arylgruppe stehen,
oder für eine Hydroxyalkylgruppe oder für eine Acetoxyethyl- (CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-) oder eine Hydroxyisopropyl- (HO-CH(CH_3)-CH_2-) oder eine Acetoxyisopropylgruppe (CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-) stehen;
oder R^5 und R^6 bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen;
R^7 eine C_2 –C_4-Alkylengruppe ist,
R^8 und R^9 je unabhängig voneinander eine C_1- bis C_{20}-Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarygruppe, -Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe darstellen,
und wobei a, b, c und d Molanteile der jeweiligen Teilstruktureinheiten **S1**, **S2**, **S3** und **S4** darstellen, mit
a/b/c/d = (0,1 – 0,9) / (0,1 – 0,9) / (0 – 0,8) / (0 – 0,8),
und mit der Massgabe dass a + b + c + d = 1 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/054354

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	US 6 641 661 B1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 4 November 2003 (2003-11-04) examples 1,4 pages 1-4	1-15
X	US 2004/149172 A1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) paragraphs [0001], [0008] - [0023] examples 1,3	1-15
X	WO 2011/033124 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; HURLEY COLIN [GB]; SCHRABBACK JORG M [DE]; HE) 24 March 2011 (2011-03-24) pages 3-23	1,2,4-15
X	EP 1 728 771 A2 (GRACE W R & CO [US]) 6 December 2006 (2006-12-06) paragraphs [0001] - [0032]	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
16 May 2014	26/05/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/054354

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/123621 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; MAEDER URS [CH]; HONERT DIETER [DE]; MARAZZAN) 29 December 2005 (2005-12-29) cited in the application pages 2-6,11 table 8 -----	1,2,4-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/054354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6641661 B1	04-11-2003	NONE	
US 2004149172 A1	05-08-2004	BR PI0406816 A	27-12-2005
		CN 1745048 A	08-03-2006
		EP 1587768 A2	26-10-2005
		HK 1087686 A1	11-06-2010
		KR 20060014363 A	15-02-2006
		MX PA05007518 A	21-09-2005
		TR 200502976 T2	21-09-2005
		US 2004149172 A1	05-08-2004
		WO 2004069762 A2	19-08-2004
		ZA 200506084 A	26-04-2006
WO 2011033124 A1	24-03-2011	CN 102596846 A	18-07-2012
		EP 2480514 A1	01-08-2012
		JP 2013505185 A	14-02-2013
		KR 20120089811 A	13-08-2012
		US 2012174831 A1	12-07-2012
		WO 2011033124 A1	24-03-2011
EP 1728771 A2	06-12-2006	AU 2006255754 A1	14-12-2006
		BR PI0610911 A2	02-12-2008
		CN 101184702 A	21-05-2008
		EP 1728771 A2	06-12-2006
		JP 2008542182 A	27-11-2008
		JP 2013189375 A	26-09-2013
		KR 20080019596 A	04-03-2008
		US 2006272554 A1	07-12-2006
		US 2011146540 A1	23-06-2011
		US 2013180436 A1	18-07-2013
		WO 2006132762 A2	14-12-2006
WO 2005123621 A1	29-12-2005	AU 2005254265 A1	29-12-2005
		BR PI0512374 A	11-03-2008
		CA 2571484 A1	29-12-2005
		CN 101065338 A	31-10-2007
		CN 102653460 A	05-09-2012
		CN 102701630 A	03-10-2012
		EP 1761473 A1	14-03-2007
		EP 2239240 A1	13-10-2010
		JP 4722919 B2	13-07-2011
		JP 5235958 B2	10-07-2013
		JP 2008503432 A	07-02-2008
		JP 2011026197 A	10-02-2011
		KR 20070015228 A	01-02-2007
		US 2008227890 A1	18-09-2008
		US 2009227709 A1	10-09-2009
		US 2012270972 A1	25-10-2012
		WO 2005123621 A1	29-12-2005
		ZA 200700608 A	27-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/054354

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	US 6 641 661 B1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 4. November 2003 (2003-11-04) Beispiele 1,4 Seiten 1-4	1-15
X	US 2004/149172 A1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05) Absätze [0001], [0008] - [0023] Beispiele 1,3	1-15
X	WO 2011/033124 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; HURLEY COLIN [GB]; SCHRABBACK JORG M [DE]; HE) 24. März 2011 (2011-03-24) Seiten 3-23	1,2,4-15
X	EP 1 728 771 A2 (GRACE W R & CO [US]) 6. Dezember 2006 (2006-12-06) Absätze [0001] - [0032]	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2014	26/05/2014

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/054354

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/123621 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; MAEDER URS [CH]; HONERT DIETER [DE]; MARAZZAN) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) in der Anmeldung erwähnt Seiten 2-6,11 Tabelle 8 -----	1,2,4-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/054354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6641661 B1	04-11-2003	KEINE	
US 2004149172 A1	05-08-2004	BR PI0406816 A	27-12-2005
		CN 1745048 A	08-03-2006
		EP 1587768 A2	26-10-2005
		HK 1087686 A1	11-06-2010
		KR 20060014363 A	15-02-2006
		MX PA05007518 A	21-09-2005
		TR 200502976 T2	21-09-2005
		US 2004149172 A1	05-08-2004
		WO 2004069762 A2	19-08-2004
		ZA 200506084 A	26-04-2006
WO 2011033124 A1	24-03-2011	CN 102596846 A	18-07-2012
		EP 2480514 A1	01-08-2012
		JP 2013505185 A	14-02-2013
		KR 20120089811 A	13-08-2012
		US 2012174831 A1	12-07-2012
		WO 2011033124 A1	24-03-2011
EP 1728771 A2	06-12-2006	AU 2006255754 A1	14-12-2006
		BR PI0610911 A2	02-12-2008
		CN 101184702 A	21-05-2008
		EP 1728771 A2	06-12-2006
		JP 2008542182 A	27-11-2008
		JP 2013189375 A	26-09-2013
		KR 20080019596 A	04-03-2008
		US 2006272554 A1	07-12-2006
		US 2011146540 A1	23-06-2011
		US 2013180436 A1	18-07-2013
		WO 2006132762 A2	14-12-2006
WO 2005123621 A1	29-12-2005	AU 2005254265 A1	29-12-2005
		BR PI0512374 A	11-03-2008
		CA 2571484 A1	29-12-2005
		CN 101065338 A	31-10-2007
		CN 102653460 A	05-09-2012
		CN 102701630 A	03-10-2012
		EP 1761473 A1	14-03-2007
		EP 2239240 A1	13-10-2010
		JP 4722919 B2	13-07-2011
		JP 5235958 B2	10-07-2013
		JP 2008503432 A	07-02-2008
		JP 2011026197 A	10-02-2011
		KR 20070015228 A	01-02-2007
		US 2008227890 A1	18-09-2008
		US 2009227709 A1	10-09-2009
		US 2012270972 A1	25-10-2012
		WO 2005123621 A1	29-12-2005
		ZA 200700608 A	27-01-2010