



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 39 176 T2** 2009.03.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 925 262 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 24/26** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 39 176.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB98/00974**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 924 522.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/051640**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.05.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **19.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.06.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.03.2009**

(30) Unionspriorität:

46617 P 15.05.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, PT

(73) Patentinhaber:

**Construction Research & Technology GmbH,
83308 Trostberg, DE**

(72) Erfinder:

**MOREAU, John, Macedonia, OH 44056, US; LU,
Runhai, Cuyahoga Falls, OH 44224, US; BURY,
Jeffrey R., Macedonia, OH 44056, US**

(74) Vertreter:

Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(54) Bezeichnung: **ZEMENTZUSAMMENSETZUNG MIT HOHEM ANTEIL AN DURCH PUZZOLAN ERSETZTEN ZEMENT UND VERTRÄGLICHMACHENDE GEMISCHTE DAFÜR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf zementhaltige Gemische gerichtet, die Pozzolanzementersatzmaterialien enthalten. Insbesondere ist die vorliegende Erfindung auf zementhaltige Mischungen, die hohe Prozentanteile an Pozzolanzementersatz enthalten, und auf Beimischungen zu deren Kompatibilisierung gerichtet.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Über die Jahre wurde die Verwendung von zementartigen Materialien als Teilersatz für Portlandzement in Beton eine zunehmend attraktive Alternative gegenüber Portlandzement allein. Der Wunsch zur Erhöhung der zu verwendenden Mengen an Flugasche, Hochofenschlacke und natürlichem Pozzolanzement in Betonmischungen, kann mehreren Faktoren zugeordnet werden. Hierzu gehören Zementknappheiten, wirtschaftliche Vorteile von Portlandzementersatz, Verbesserungen in der Permeabilität des Betonprodukts und geringere Hydratationswärmen.

[0003] Die Zunahme in der Verwendung höherer Mengen an Pozzolanzementersatz, wie Flugasche, in Beton wurde vermindert durch die potenzielle Inkompatibilität, die durch diese Materialien gezeigt wird, insbesondere bei Verwendung in hohen Prozentsätzen, zusammen mit Wasser-reduzierenden Gemischen. Wasserreduzierer sind wünschenswert, um die Menge an Wasser zu verringern, die bei der Herstellung der zementhaltigen Gemische benötigt wird, und um die Stärke des erhaltenen Betons zu erhöhen. Die Inkompatibilität der Pozzolanzementersatzmaterialien mit Wasser reduzierenden Gemischen kann aber zu einer signifikanten Verzögerung des anfänglichen Härtens und anschließenden Enthärtens des diese Materialien enthaltenden Betons führen.

[0004] Trotz der Kosten- und Leistungsvorteile von Flugasche, Hochofenzement und natürlichen Pozzolanen als Teilersatz von Portlandzement in Beton gibt es praktische Beschränkungen hinsichtlich der Mengen, in denen diese Materialien im zementhaltigen Gemisch verwendet werden können. Die Verwendung dieser Materialien in höheren Konzentrationen, wie oberhalb etwa 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Portlandzements, kann zu einer verzögerten Abbindezeit des Betons bis zu mehreren Stunden und einer eventuell längeren Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur führen. Diese Unkompatibilität ist mit erhöhten Kosten und höherem Zeitaufwand für den Endverbraucher verbunden, was unannehmbar ist.

[0005] Es ist zwar die Verwendung von Abbindebeschleunigern in Betongemischen bekannt, doch sind diese Beschleunigergemische zur Lösung des Kompatibilitätsproblems bei hohen Pozzolanzementersatz-/Portlandzementgemischen, insbesondere bei Verwendung mit Wasser reduzierenden Gemischen, nicht geeignet, da hier die Abbindezeit nicht auf einen annehmbaren Grad gesenkt werden kann. Die Verwendung von Beschleunigern mit Wasserreduktoren, wie Naphthalinsulfonate, Lignin und substituierte Lignine, Melamin und dergleichen hat sich zur Bildung eines annehmbaren Hochpozzolanersatzes als unwirksam erwiesen, der hydraulischen Zement enthält und auf zementhaltigen Gemischen mit normalen Abbindeigenschaften beruht und einen ausreichend guten Beton ergibt.

[0006] US 4 373 956 A und US 4 473 405 A offenbaren verschiedene Gemischzusammensetzungen zur Inkorporation in hydraulische Zementgemische, zwecks Beschleunigung der Härtungsgeschwindigkeit und des Abbindens. Die US 4 337 094 A offenbart Kombinationen von Additiven, die zur Beschleunigung der Abbindezeit von Zement vom Portlandtyp verwendet werden können. Diese Additive können bei Verwendung in zementhaltigen Gemischen mit einem höheren Gehalt an Portlandzement, hohen Anteilen an Pozzolanzementersatz und einem Wasserreduktor die Verzögerung der Abbindezeit nicht kompensieren, die in den Gemischen durch den Zementersatz und Wasserreduktor induziert wird und beschleunigen das Gemisch in einer zum Abbinden nicht annehmbaren Weise.

[0007] In US 5 556 458 A wird eine zementhaltige Zusammensetzung mit einem hohen Prozentsatz an Flugasche und hydraulischem Zement offenbart, benötigt aber eine Flugasche mit einem besonderen Calciumoxidgehalt und liegt nicht als ein Wasser-reduzierendes Gemisch vor. Sie ist für Produkte vom Typ eines schnell abbindenden Reparaturmörtels verwendbar.

[0008] Die Industrie benötigt aus Leistungs- und Kostenüberlegungen aber ein zementhaltiges Gemisch, das zur Bildung von Beton fähig ist, und das einen signifikanten Prozentsatz an Zementersatzmaterial enthält (um einen Teil des hydraulischen Zements, wie Portlandzement, zu ersetzen), und das Wasserreduktoren zur Erniedrigung des Bedarfs an Wasser und zur Erhöhung der Druckfestigkeit enthält, wobei die Komponenten in

solchen zementhaltigen Gemischen kompatibel sind und diese Gemische in einem industriell annehmbaren Zeitraum abbinden.

[0009] In US 5 158 996 A und EP 0 753 488 A werden Polymeradditive offenbart, die als Additive, wie Dispergiermittel, für Zementgemische brauchbar sind, wobei hier aber die Verwendung mit Hochpozzolanersatz-/Portlandzementgemischen nicht in Betracht gezogen wird.

[0010] Die US 4 725 632 A offenbart härtbare zementhaltige Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Portlandzement, Flugasche, einem Weichmacher und einem Beschleuniger. Der Weichmacher kann ein auf Melamin-Formaldehyd basierendes wasserlösliches Polymer sein, das chloridfrei ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Aufgabe der Erfindung ist nun die Bereitstellung eines zementhaltigen Gemisches, das einen signifikanten Anteil an Pozzolanzementersatzmaterialien für hydraulischen Zement, wie Portlandzement, und Wasser-reduzierende Materialien enthält, die annehmbare oder verbesserte Druckfestigkeit aufweisen.

[0012] Weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines zementhaltigen Gemisches, das einen signifikanten Anteil an Pozzolanzementersatzmaterialien für hydraulischen Zement, wie Portlandzement, und Wasser-reduzierende Materialien enthält, die in einem industriell annehmbaren Zeitraum abbinden.

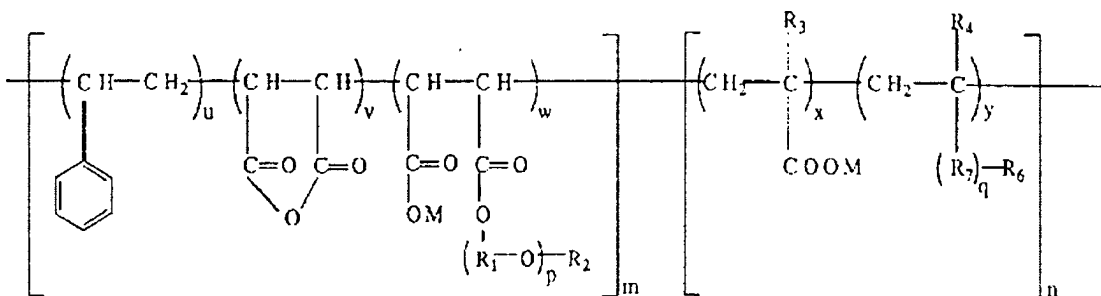
[0013] Ferner soll erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines zementhaltigen Materials bereitgestellt werden, das einen signifikanten Anteil an Pozzolanzementersatzmaterialien für hydraulischen Zement, wie Portlandzement, und auch Wasser-reduzierende Materialien enthält, die eine annehmbare oder verbesserte Druckfestigkeit aufweisen und in einem industriell annehmbaren Zeitraum abbinden.

[0014] Schließlich liegt der Erfindung die weitere Aufgabe zugrunde, ein Gemisch zur Kompatibilisation zementhaltiger Gemische bereitzustellen, die einen signifikanten Anteil an Pozzolanzementersatzmaterialien für hydraulischen Zement, wie Portlandzement, aufweisen und die Wasser-reduzierende Mittel zur Verleihung einer annehmbaren oder verbesserten Druckfestigkeit und abbindebeschleunigende Mittel zur Induktion enthalten, dass dieses Gemisch in einem industriell annehmbaren Zeitraum abbindet.

[0015] Der Pozzolanzementersatz für einen Teil des Portlandzements beinhaltet erfindungsgemäß Flugasche (sowohl Flugasche der Klasse C als auch Flugasche der Klasse F), Hochofenschlacke und natürliche Pozzolanmaterialien. Vorzugsweise werden bis zu 50% des Portlandzements im zementhaltigen Produkt durch das Pozzolanzementersatzmaterial ersetzt.

[0016] Die vorliegende Erfindung sorgt daher für ein zementhaltiges Gemisch, umfassend einen hydraulischen Zement, mehr als etwa 10 Gew.-% eines Pozzolanzementersatzes, der ausgewählt ist aus Flugasche, Schlacke, natürlichen Pozzolanen und Gemischen davon, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Zements und Zementersatzes, und für ein Gemisch zur Kompatibilisation, wobei dieses Gemisch ein Wasser reduzierendes Polycarboxylatdispergiermittel umfasst, zusammen mit einem Beschleuniger für Beton gemäß Anspruch 1.

[0017] In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße zementhaltige Gemisch ein Polycarboxylatdispergiermittel, das ein Polymer der folgenden allgemeinen Formel I umfasst:



wobei

R₁ und R₅ jeweils unabhängig für C₂-C₃-Alkyl stehen,
 R₂, R₃, R₄ und R₆ jeweils unabhängig für H oder C₁-C₅-Alkyl stehen, und
 R₇ für eines von O(R₅O), CH₂O(R₅O), COO(R₅O) und CONH(R₅O) steht,

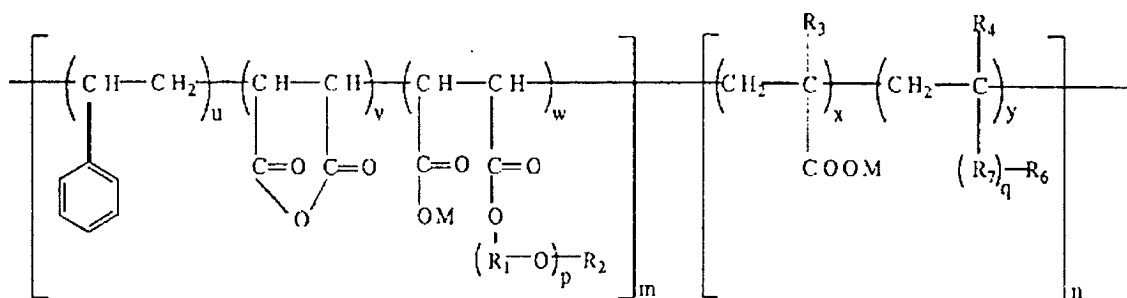
M für mindestens eines von H, Li, Na, K, Ca, Mg, NH₄, Alkylamin und Hydroxyalkylamin steht, n + m für 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 50 steht, wobei wenn m für 0 steht, dann n für etwa 5 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 20 bis etwa 50 steht, wenn n für 0 steht, dann m für etwa 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 15 steht, p und q jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 15 bis etwa 50 stehen, u, v und w jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen, mit der Maßgabe, dass wenn sowohl n > 0 als auch m > 0 ist, eines von u, v oder w 0 sein kann, wenn vorliegend das Verhältnis von u zu (v + w) für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, dann das Verhältnis von u zu v für etwa 1:1 bis etwa 100:1 steht, und m + p für etwa 10 bis etwa 400 steht, x und y jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen, mit der Maßgabe, dass, wenn sowohl n > 0 als auch m > 0 ist, dann einer der Indizes x oder y 0 sein kann, wenn beide x und y vorliegen, das Verhältnis von x zu y für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, und n + q für etwa 10 bis etwa 400 steht, und entsprechende Säure- und Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzderivate davon.

[0018] Vorzugsweise umfasst der Beschleuniger

- ein Nitratsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- ein Nitritsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- ein Thiocyanat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- ein Alkanolamin,
- ein Thiosulphat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- ein Hydroxid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- ein Carbonsäuresalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium, oder
- ein Polyhydroxyalkylamin.

[0019] Weiter gehört zur Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines zementhaltigen Materials, umfassend eine Vermischung eines hydraulischen Zements mit mehr als etwa 10 Gewichtsprozent eines Pozzolanzementersatzes und eines Zementersatzes, der ausgewählt ist aus Flugasche, Schlacke, natürlichen Pozzolanen und Gemischen hiervon, und mit einem Gemisch zur Kompatibilisation, umfassend ein Dispergiermittel auf Basis eines Polycarboxylats zur Reduktion von Wasser, in Kombination mit einem Beschleuniger für Beton.

[0020] Eine Ausführungsform dieses Verfahrens macht Gebrauch von einem kompatibilisierenden Gemisch, das ein Polycarboxylatdispergiermittel umfasst, das ein Polymer der folgenden allgemeinen Formel I enthält



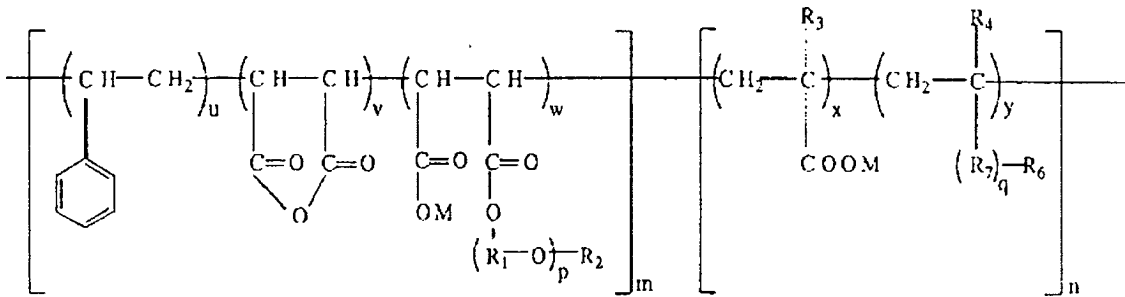
wobei

R₁ und R₅ jeweils unabhängig für C₂-C₃-Alkyl stehen, R₂, R₃, R₄ und R₆ jeweils unabhängig für H oder C₁-C₅-Alkyl stehen, und R₇ für eines von O(R₅O), CH₂O(R₅O), COO(R₅O) und CONH(R₅O) steht, M für mindestens eines von H, Li, Na, K, Ca, Mg, NH₄, Alkylamin und Hydroxyalkylamin steht, n + m für 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 50 steht, wobei wenn m für 0 steht, dann n für etwa 5 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 20 bis etwa 50 steht, wenn n für 0 steht, dann m für etwa 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 15 steht, p und q jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 15 bis etwa 50 stehen, u, v und w jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen, mit der Maßgabe, dass wenn sowohl n > 0 als auch m > 0 ist, eines von u, v oder w 0 sein kann, wenn vorliegend das Verhältnis von u zu (v + w) für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, dann das Verhältnis von u zu v für etwa 1:1 bis etwa 100:1 steht, und m + p für etwa 10 bis etwa 400 steht, x und y jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen, mit der Maßgabe, dass, wenn sowohl n > 0 als auch m > 0 ist, dann einer der Indizes x oder y 0 sein kann,

wenn beide x und y vorliegen, das Verhältnis von x zu y für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, und $n + q$ für etwa 10 bis etwa 400 steht, und entsprechende Säure- und Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzderivate davon in Kombination mit einem Beschleuniger.

[0021] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf eine kompatibilisierende Beimischung für zementhaltige Mischungen, enthaltend hydraulischen Zement und mehr als etwa 10 Gewichtsprozent Pozzolanzementersatz, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zements und des Zementersatzes, umfassend ein Dispergiermittel auf Basis eines Polycarboxylats zur Reduktion von Wasser, in Kombination mit einem Beschleuniger für Beton.

[0022] Bei einer Ausführungsform enthält das Kompatibilisierungsgemisch ein Polycarboxylatdispergiermittel umfassend ein Polymer der allgemeinen Formel I:



wobei

R_1 und R_5 jeweils unabhängig für C_2 - C_3 -Alkyl stehen,

R_2 , R_3 , R_4 und R_6 jeweils unabhängig für H oder C_1 - C_5 -Alkyl stehen, und

R_7 für eines von $O(R_5O)$, $CH_2O(R_5O)$, $COO(R_5O)$ und $CONH(R_5O)$ steht,

M für mindestens eines von H, Li, Na, K, Ca, Mg, NH_4 , Alkylamin und Hydroxyalkylamin steht,

$n + m$ für 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 50 steht, wobei

wenn m für 0 steht, dann n für etwa 5 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 20 bis etwa 50 steht,

wenn n für 0 steht, dann m für etwa 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 15 steht,

p und q jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 15 bis etwa 50 stehen,

u, v und w jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen,

mit der Maßgabe, dass wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$ ist, eines von u, v oder w 0 sein kann,

wenn vorliegend das Verhältnis von u zu $(v + w)$ für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht,

dann das Verhältnis von u zu v für etwa 1:1 bis etwa 100:1 steht, und

$m + p$ für etwa 10 bis etwa 400 steht,

x und y jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen,

mit der Maßgabe, dass, wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$ ist, dann einer der Indizes x oder y 0 sein kann,

wenn beide x und y vorliegen, das Verhältnis von x zu y für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, und

$n + q$ für etwa 10 bis etwa 400 steht,

und entsprechende Säure- und Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzderivate davon in Kombination mit einem Beschleuniger, vorzugsweise mindestens einem

- Nitratsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- Nitritsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- Thiocyanat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- Alkanolamin,
- Thiosulphat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- Hydroxid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- Carbonsäuresalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium, oder
- Polyhydroxyalkylamin.

[0023] Weitere Aufgaben der Erfindung und zu deren Lösung sind der folgenden Beschreibung zu entnehmen.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0024] Die vorliegende Erfindung ist eine Additivformulierung oder ein Gemisch zur Einarbeitung in hydraulische Zementgemische, wie Betone, Mörtel und Zementmilch, die Portlandzement und Pozzolanzementersatz enthalten. Dabei sind mit Portlandzement alle zementhaltigen Zusammensetzungen gemeint, die einen hohen

Gehalt an Tricalciumsilicat aufweisen und daher Portlandzement oder chemisch ähnlich oder analog zu Portlandzementarten sind, wobei zu deren Spezifikation auf die Spezifikation C-150-80 gemäß ASTM verwiesen wird.

[0025] Pozzolanersatzmaterialien für hydraulischen Zement oder Zement vom Portlandtyp, die erfindungsgemäß in einem hohen Anteil angewandt werden können, umfassen Flugasche, sowohl der Klasse C als auch der Klasse F, sowie Hochofenschlacke und natürliche Pozzolanmaterialien. Diese Ersatzmaterialien können in auf das Gewicht des hydraulischen Zements und des Zementersatzes bezogen in einem Anteil von mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Gew.-%, verwendet werden. Am meisten bevorzugt ist aber ein zementhaltiges Gemisch mit mindestens 50 Gew.-% Portlandzement, bezogen auf das Gesamtgewicht des Portlandzements und des Pozzolanersatzmaterials.

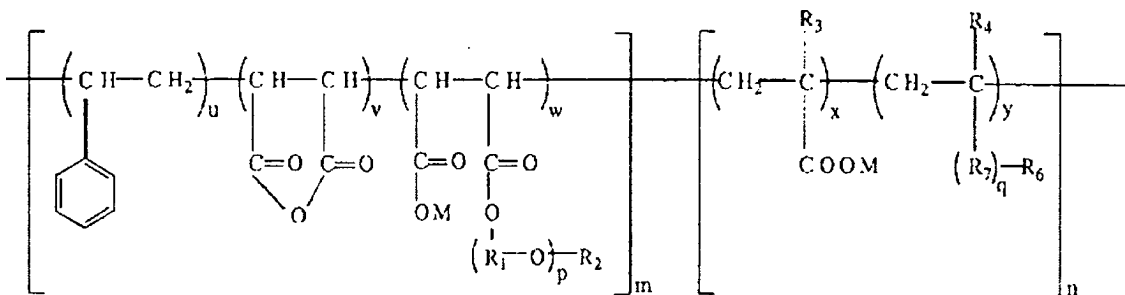
[0026] Wie oben diskutiert, führt der Zusatz hoher Anteile des Pozzolanmaterial zum zementhaltigen Gemisch in Kombination mit einem herkömmlichen Wasser-reduzierenden Gemisch (wobei der Wasserreduktor die Druckfestigkeit erhöht) zu einer signifikanten Verzögerung der Abbindezeit zementhaltiger Gemische.

[0027] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf eine neue Kompatibilisierungsbeimischung für das hoch pozzolanische und hydraulische Zement enthaltende Ersatzmaterial und auf eine neue zementhaltige Mischung, die den Pozzolanersatz und das Stabilisatorgemisch enthält, und auf ein Verfahren zur Herstellung dieses zementhaltigen Materials. Durch die Erfindung kommt es zu einer signifikanten Reduktion und in vielen Fällen auch zu einer Elimination der Retardation betonhaltiger Austauschmaterialien für die hohen Anteile an hydraulischem Zement oder an Portlandzement.

[0028] Zur Erfindung gehört auch ein zementhaltiges Gemisch, umfassend einen hydraulischen Zement, mehr als etwa 10 Gew.-% eines pozzolanischen Zementersatzes ausgewählt aus Flugasche, Schlacke, Naturpozzolanen und Gemischen hiervon, bezogen auf den gesamten hydraulischen Zement und den Zementersatz, und auf eine Kompatibilisierungsbeimischung, worin diese Beimischung ein Polycarboxylat als Wasser reduzierendes Dispergiemittel in Kombination mit einem Beschleuniger für Beton umfasst.

[0029] Die erfindungsgemäßen Wasser-reduzierenden Polycarboxylatdispergiemittel werden allgemein umfasst von Polyvinylcarboxylatpolymeren, die derivatisiert sind mit wenigstens einem Carboxylrest, Sulfonatrest und funktionalen Phosphonatrest, und die zusätzlich nicht ionische Polymereinheiten umfassen oder die Gemische hydrophiler Ethylenoxideinheiten und/oder hydrophober Propylenoxideinheiten als Seitenketten enthalten. Zu repräsentativen Seitenketten für diese Polymere gehören unter anderem Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carbonsäuren oder Salze hiervon, Sulfonsäuren oder Salze hiervon, Phosphonsäuren oder Salze hiervon, Polyoxyalkylen, $-\text{CH}_2\text{O}$ -Polyoxyalkylen, $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ -Polyoxyalkylen, $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -Polyoxyalkylen, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{M}$ und dergleichen.

[0030] Bei einer Ausführungsform beinhaltet die Kompatibilisierungsbeimischung ein Polycarboxylatdispergiemittel, das ein Polymer der folgenden allgemeinen Formel I umfasst



wobei

R₁ und R₅ jeweils unabhängig für C₂-C₃-Alkyl stehen,

R₂, R₃, R₄ und R₆ jeweils unabhängig für H oder C₁-C₅-Alkyl stehen, und

R₇ für eines von O(R₅O), CH₂O(R₅O), COO(R₅O) und CONH(R₅O) steht,

M für mindestens eines von H, Li, Na, K, Ca, Mg, NH₄, Alkylamin und Hydroxyalkylamin steht,

n + m für 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 50 steht, wobei

wenn m für 0 steht, dann n für etwa 5 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 20 bis etwa 50 steht,

wenn n für 0 steht, dann m für etwa 3 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 5 bis etwa 15 steht,

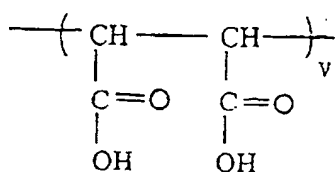
p und q jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für etwa 15 bis etwa 50 stehen,

u, v und w jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen,

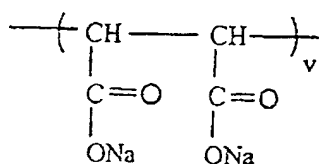
mit der Maßgabe, dass wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$ ist, eines von u , v oder w 0 sein kann, wenn vorliegend das Verhältnis von u zu $(v + w)$ für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, dann das Verhältnis von u zu v für etwa 1:1 bis etwa 100:1 steht, und $m + p$ für etwa 10 bis etwa 400 steht, x und y jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 und vorzugsweise für 20 bis etwa 50 stehen, mit der Maßgabe, dass, wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$ ist, dann einer der Indizes x oder y 0 sein kann, wenn beide x und y vorliegen, das Verhältnis von x zu y für etwa 1:10 bis etwa 10:1 steht, und $n + q$ für etwa 10 bis etwa 400 steht, und entsprechende Säure- und Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzderivate davon in Kombination mit einem Beschleuniger

[0031] Beispielsweise aber ohne Beschränkung steht in der allgemeinen Formel I des Polymers, das in der erfindungsgemäßen Kompatibilisierungsbeimischung verwendet werden kann, R_1 vorzugsweise für einen Ethylenoxidrest und sind alle Reste R_1 am bevorzugtesten gleich. R_2 steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt für Methyl. R_3 steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder für Methyl, und R_4 ist unabhängig vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl. Die Gruppe R_5O kann eine Art oder ein Gemisch aus zwei Arten von C_2 und C_3 Oxyalkylgruppen in Blockform oder in willkürlicher Form sein. Das Polymer der Formel I hat im Allgemeinen ein Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise von etwa 2000 bis etwa 100000. (Die hierin angegebenen Molekulargewichte sind zahlenmittlere Molekulargewichte.)

[0032] Die Anhydridgruppe in dem in der allgemeinen Formel I gezeigten Polymer kann ersetzt werden durch die entsprechende Carbonsäure, wie dies durch die folgende Formel II illustriert ist:



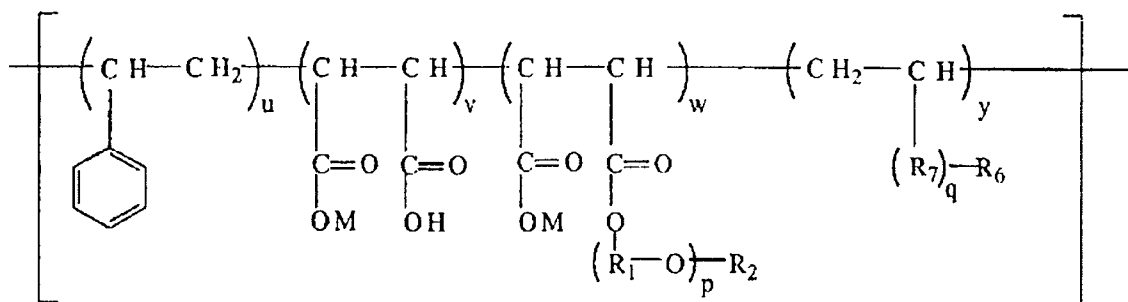
oder durch Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze hiervon, vorzugsweise durch Li, Na, K, Ca, Mg oder NH_4 und besonders bevorzugt durch Na, wie dies durch die folgende Formel III illustriert ist:



[0033] Die in der erfindungsgemäßen Kompatibilisierungsbeimischung verwendeten Polymere können durch an sich bekannte Verfahren hergestellt werden, wie dies beispielsweise beschrieben ist in US 5 158 996 A und EP 0 753 488 A, wobei diese beiden Druckschriften durch diese Bezugnahme vorliegend eingeführt sind.

[0034] Zu Monomeren, die durch die assoziierte Subskriptbezeichnung in der allgemeinen Polymerformel I identifiziert sind, welche zur Bildung des Polycarboxylatpolymers verwendet werden können, gehören unter anderem beispielsweise Styrol als Monomer (u), Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Salze hiervon als Monomer (v), Polyalkylenglycole, wie sie durch die Addition von Alkylenoxiden an Alkylalkohole oder Cycloalkylalkohole oder Phenole als Monomer erhältlich sind (w), Acrylsäure, Methacrylsäure oder Salze hiervon als Monomer (x) und als Monomer (y), Polyethylenglycolmono(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylat, Polyethylenglycolpolypropylenglycolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglycolmono(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglycolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglycolpolypropylenglycolmono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglycolmono(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglycolmono(meth)acrylat und Ethoxypolyethylenglycolpolypropylenglycolmono(meth)acrylat, entweder einzeln oder in Form eines Gemisches von zwei oder mehr dieser Monomeren.

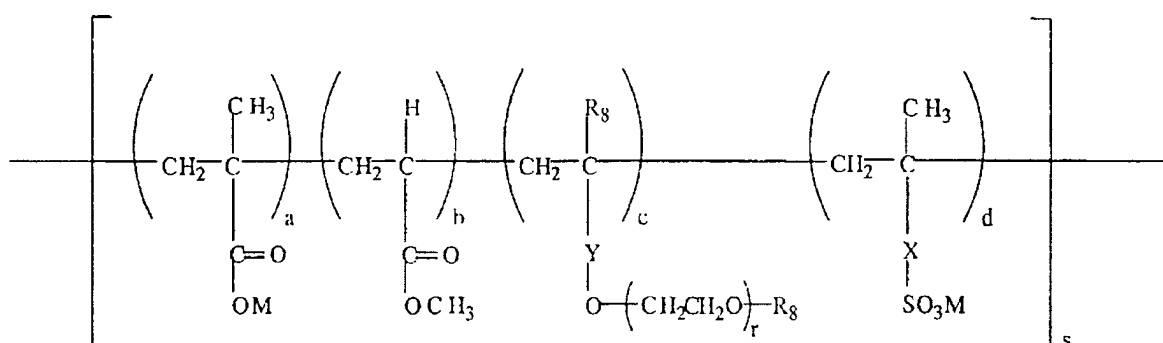
[0035] Bei einer Ausführungsform umfasst ein Polycarboxylatdispergiermittel, das in Kombination mit einem Beschleuniger unter Bildung einer Kompatibilisierungsbeimischung für ein hoch pozzolanisches zementhaltiges Ersatzgemisch der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfasst das Polymer die folgende allgemeine Formel IV



worin die Bestandteile wie bei der Formel I definiert sind. Vorzugsweise sind die Bestandteile wie folgt definiert: $(R_1-O)_p-R_2$ ist eine Polyalkylenglycolkette, R_5 ist CH_2CH_2 , R_6 ist CH_3 und R_7 ist $\text{CH}_2\text{O}(\text{R}_5\text{O})$.

[0036] Zu anderen Polycarboxylatdispergiermitteln, die in Kombination mit einem Beschleuniger zur Herstellung eines Kompatibilitätsgemisches nach der Erfindung verwendet werden können, gehören unter anderem die Folgenden.

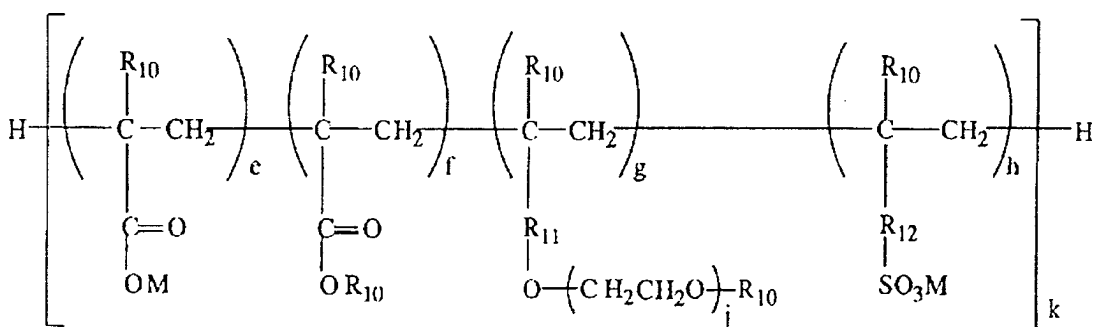
[0037] Ein Methacrylsäurepropfpolymer der allgemeinen Formel V



worin vorzugsweise R_8 für H oder CH_3 steht, X für CH_2 oder $\text{CH}_2-\emptyset$ steht und Y für CH_2 oder $\text{C}=\text{O}$ steht, M wie in der Formel I definiert ist, wobei Na bevorzugt ist,

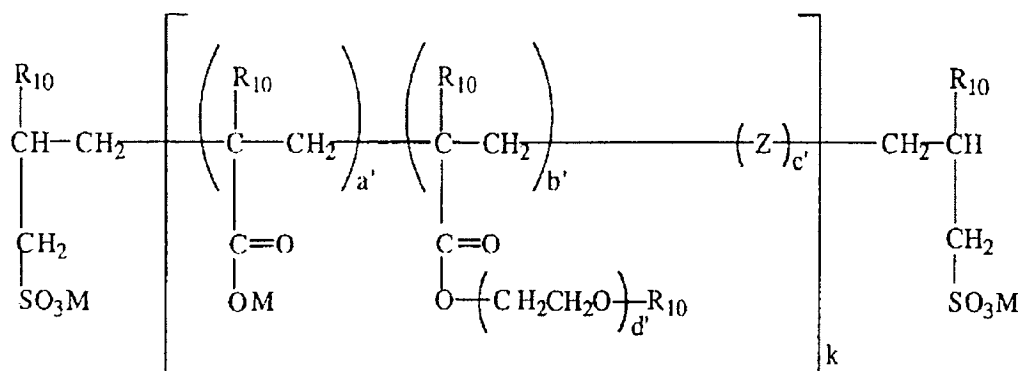
$a + b + c + d$ für 1 steht, vorzugsweise in einem Verhältnis von $a:b:c:d$ von 1:1:1:1, r für etwa 10 bis etwa 1000 steht und s für 2 bis etwa 500 steht, mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise von etwa 2000 bis etwa 100000.

[0038] Ein Methacrylsäurepropfpolymer der allgemeinen Formel VI



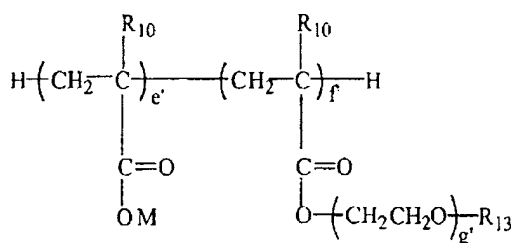
worin vorzugsweise R_{10} für H oder CH_3 steht, R_{11} für CH_2 oder $\text{C}=\text{O}$ steht, R_{12} für CH_2 oder $\text{CH}_2-\emptyset$ steht, $e + f + g + h$ für 1 steht, j für etwa 10 bis etwa 1000 steht, k für 2 bis etwa 500 steht, mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 100000.

[0039] Ein Methacrylsäurepropfcopolymer der allgemeinen Formel VII



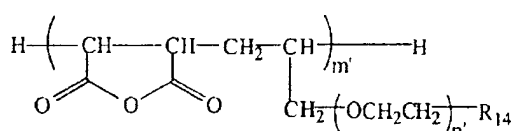
worin Z für ein Monomer steht, das zur Copolymerisation mit den Monomeren der Gruppen a' und b' befähigt ist, wie beispielsweise unter anderem Maleinsäureanhydrid oder eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, wie $\text{CH}_2=\text{CHR}_{10}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ oder $\text{CH}_2=\text{CHR}_{10}-\text{CON}-\text{CHR}_{10}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{d'}(\text{OCH}-\text{CH}_2\text{R}_{10})-\text{OCH}_3$, R_{10} vorzugsweise für H oder CH_3 steht und M wie oben definiert ist, $a' + b' + c'$ für 1 steht, d' für etwa 10 bis etwa 10000 steht und k für 2 bis etwa 500 steht, mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 100000.

[0040] Ein Methacrylsäurepfropfpolymer der allgemeinen Formel VIII



worin vorzugsweise R_{10} für H oder CH_3 steht, R_{13} für CH_3 steht, M wie oben definiert ist, $e':f$ für etwa 2:1 bis etwa 100:1 steht und g' für etwa 10 bis etwa 1000 steht, mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise von etwa 2000 bis etwa 100000.

[0041] Ein Bernsteinsäureanhydridpfropfcopolymer der allgemeinen Formel IX



worin vorzugsweise R_{14} für CH_3 oder t-Butylen steht, m' für 1 bis etwa 100 steht und n' für etwa 10 bis etwa 1000 steht, mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 1000000, vorzugsweise von etwa 2000 bis etwa 100000.

[0042] Die Verwendung der Polycarboxylatpolymeren als Dispergiermittel mit herkömmlichen Beschleunigern unter Einschluss von Calciumchlorid ist zwar wirksam zur Überwindung der die Setzzeit retardierenden Einflüsse des hoch Pozzolan enthaltenden zementhaltigen Gemisches, doch ist die vorliegende Erfindung besonders wirksam zur Vermeidung der Verwendung Chlorid enthaltender Beschleuniger und somit zur Vermeidung von Korrosionsproblemen, die damit oft assoziiert sind

[0043] Vorzugsweise umfasst der erfindungsgemäße Beschleuniger mindestens ein

- a) Nitratsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- b) Nitritsalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium;
- c) Thiocyanat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- d) Alkanolamin,
- e) Thiosulphat eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- f) Hydroxid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium,
- g) Carbonsäuresalz eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Aluminium, oder
- h) Polyhydroxylalkylamin.

[0044] Die Salze von Salpetersäure haben die allgemeine Formel $M(\text{NO}_3)_a$, worin M für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder Aluminium steht, und worin a für 1 steht, für Alkalimetallsalze, für 2 steht für Erdalkalimetallsalze und für 3 steht für Aluminiumsalze. Bevorzugt sind die Salpetersäuresalze von Na, K, Mg, Ca und Al.

[0045] Nitritsalze haben die allgemeine Formel $M(\text{NO}_2)_a$, worin M für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder für Aluminium steht, und worin a für 1 steht für Alkalimetallsalze, für 2 steht für Erdalkalimetallsalze und für 3 steht für Aluminiumsalze. Bevorzugt sind die Salpetersäuresalze von Na, K, Mg, Ca und Al.

[0046] Die Salze der Thiocyanensäure haben die allgemeine Formel $M(\text{SCN})_b$, worin M für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder für Aluminium steht, und worin b für 1 steht für Alkalimetallsalze, für 2 steht für Erdalkalimetallsalze und für 3 steht für Aluminiumsalze. Diese Salze sind verschiedentlich bekannt als Sulfocyanate, Sulfocyanide, Rhodanate und Rhodanide. Bevorzugt sind die Thiocyanäuresalze von Na, K, Mg, Ca und Al.

[0047] Alkanolamin ist eine generische Bezeichnung für eine Gruppe von Verbindungen mit trivalentem Stickstoff, der direkt an ein Kohlenstoffatom eines Alkylalkohols gebunden ist. Eine repräsentative Formel hierfür ist $\text{NH}_c[(\text{CH}_2)_d\text{CH}_2\text{OH}]_e$, worin c für 1 bis 2 steht, d für 1 bis etwa 5 steht und e für 1 bis etwa 3 steht.

[0048] Zu Beispielen hierfür gehören unter anderem Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin.

[0049] Die Thiosulfatsalze haben die allgemeine Formel $M_f(\text{S}_2\text{O}_3)_g$, worin M für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder für Aluminium steht, f für 1 oder 2 steht und g für 1, 2 oder 3 steht, in Abhängigkeit von den Valenzen der Metallelemente M. Bevorzugt sind die Thiosulfatsäuresalze von Na, K, Mg, Ca und Al.

[0050] Die Carbonsäuresalze haben die allgemeine Formel RCOOM , worin R für H oder C_1 - bis etwa C_{10} -Alkyl steht und M für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder für Aluminium steht. Bevorzugt sind die Carbonsäuresalze von Na, K, Mg, Ca und Al. Ein bevorzugtes Carbonsäuresalz ist Calciumformiat.

[0051] Ein bevorzugtes Polyhydroxylalkylamin hat die allgemeine Formel $(\text{HO})_j\text{NH}_k(\text{CH}_2)_l\text{NH}_k(\text{OH})_j$, worin j für 1 bis 2 steht, k für 1 bis etwa 3 steht und l für 1 bis etwa 5 steht. Bevorzugt ist Tetrahydroxyethylendiamin.

[0052] Ein herkömmlicher und Chlorid enthaltender Beschleuniger kann in Kombination mit dem Polycarboxylatdispergiermittel zwecks Bildung eines erfindungsgemäßen Kompatibilisierungsmittels für Produktanwendungen verwendet werden, bei denen eine Korrosion von verstärkendem Stahl keine Rolle spielt, wie beispielsweise zur Herstellung von Betonblöcken.

[0053] Das zementhaltige Gemisch kann zusätzlich Wasser in einer Menge enthalten, die für eine hydraulische Setzung des Zements und eines Aggregatgemisches ausreicht und gewünschtenfalls auch ein weiteres Material, wie pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid oder ein Metakaolin. Die Bezeichnung Aggregat beinhaltet sowohl ein Feinaggregat, wie Sand, als auch Grobaggreat, wie Kies oder Geröll, wie dies in der Technik herkömmlich ist. Der Anteil an Feinaggregat und Grobaggreat variiert in Abhängigkeit von den für den Mörtel oder Beton gewünschten Eigenschaften. Die Menge an Wasser sollte allgemein ausreichen, um eine hydraulische Setzung der Zementkomponente zu bewirken und für ein gewünschtes Ausmaß einer Verarbeitbarkeit des Gemisches vor einer Härtung zu sorgen.

[0054] Bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung werden die Komponenten des oben beschriebenen Kompatibilitätsgemisches in solchen Mengen in hydraulische Zementgemische inkorporiert, die zu einer Kompatibilisierung des pozzolanischen Ersatzmaterials und des hydraulischen Zements ausreichen, um das Ausmaß der Härtung und der Setzung der Gemische zu beschleunigen und um Wasser zu reduzieren und so die Kompressionsfestigkeit nach der Härtung zu erhöhen und damit die Gesamthaltbarkeit des Produkts zu verbessern. Die Beimischung wird vorzugsweise in das Gemisch als eine wässrige Lösung inkorporiert, die einen Teil des Wassers, das zur Vermischung des hydraulischen Zements verwendet wird, ein pozzolanisches Ersatzmaterial, ein Aggregat und eventuelle weitere Additive enthält. Repräsentative Beimischungsformulierungen sind der folgenden Tabelle 1A zu entnehmen und darin als Gewichtsprozente angegeben.

Tabelle 1A

Komponente	Prozentsatz	Bevorzugt
Nitratsalz	0 bis 60	20 bis 40
Nitritsalz	0 bis 60	20 bis 40
Thiocyanat	0 bis 10	1 bis 4
Alkanolamin	0 bis 10	0 bis 1
Polyhydroxylalkylamin	0 bis 5	0 bis 4
Polymer	1 bis 20	3 bis 8
Thiosulfat	0 bis 10	
Carbonsäuresalz	0 bis 20	
Hydroxid	0 bis 10	

[0055] Der Rest der Beimischungslösung umfasst Wasser. Die Menge an aktivem Beimischungsmaterial, die auf 100 Pounds zementhaltigem Material (Zement + Zementersatz) in wässriger Lösung geliefert wird, wird vorzugsweise wie in der folgenden Tabelle 1B angegeben berechnet.

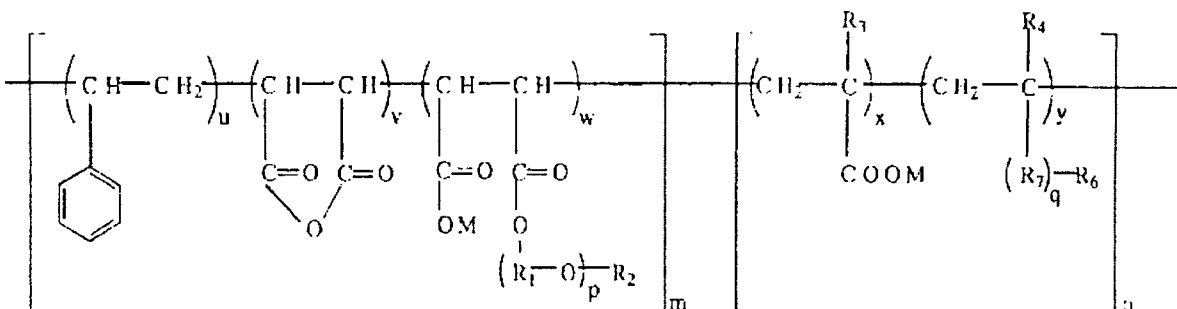
Tabelle 1B

Beimischungslösung		Aktive Komponenten (Pounds)
(Fl. oz.)	(ml/100 kg)	(Gew.-% an zementhaltigem Material)
2,5	160	0,09
5	320	0,18
10	650	0,36
20	1300	0,72
30	1960	1,08
40	2600	1,44
50	3260	1,80

Spezielle Ausführungsformen der Erfindung

[0056] Zum Zwecke einer Illustration der durch die praktische Anwendung der vorliegenden Erfindung erhaltenen Vorteile werden Vollbetonmischungen hergestellt und mit ähnlichen Mischungen verglichen, die die oben beschriebene Kompatibilisierungsbeimischung enthalten. Die Verfahren und Details zur Testung entsprechen den derzeit verfügbaren anwendbaren ASTM Standards, wobei in jeder Testserie die einzelnen Gemische auf einer vergleichbaren Basis bezüglich des Gehalts an Zement + Zementersatz und das Ausmaß der Verarbeitbarkeit entsprechend dem Standard ASTM C143-78, gemessen wird. Der für die Kompressionsfestigkeit verwendete Test ist ASTM 039, während der Test zur Bestimmung der Setzzeit ASTM 0403 entspricht.

[0057] Die erfindungsgemäßen Kompatibilitätsbeimischungen werden hergestellt durch Einführung in eine wässrige Lösung eines Polycarboxylatpolyalkenoxidcopolymers (Polymer A) der folgenden Formel



worin R₃, R₄ und R₆ für Methyl stehen, R₅ für Ethyl steht, R₇ für einen Polyethylenglycolrest steht, q für etwa 75

steht (MG = 1000), M für Na steht, m für 0 steht, n für etwa 10 bis 20 steht, x und y jeweils für 1 stehen, und von Beschleunigerverbindungen, wie sie in der folgenden Tabelle aufgelistet sind. Die darin angegebenen Komponenten sind ausgedrückt in Pounds pro 100 Pounds zementhaltigem Material (Zement + Zementersatz).

Tabelle 1C

Komponenten	Beimischung A	Beimischung B
Calciumnitrat	0,296–0,593	0,296–0,593
Natriumthiocyanat	0,023–0,047	0,023–0,047
Tetrahydroxyethylendiamin	0	0,016–0,032
Triethanolamin	0,005–0,01	0,005–0,01
Copolymer (Polymer A)	0,035–0,07	0,035–0,07

[0058] Die obigen Beimischungslösungen werden in den in den folgenden Tabellen angegebenen Gemischansätzen verwendet. Die aus diesen Gemischen resultierenden zementhaltigen Gemische werden bezüglich ihrer Setzzeit, Kompressionsfestigkeit und Verarbeitbarkeit getestet.

Beispiele 1 bis 6

[0059] Das zementhaltige Materialgemisch, das für die Beispiele 1 bis 6 hergestellt wird, ist in der folgenden Tabelle A angegeben.

[0060] Die Beimischung A wird in den Beispielen 1, 2 und 4 verwendet, während die Beimischung B im Beispiel 5 zur Anwendung gelangt. Die Kontrollbeispiele 3 und 6 enthalten keinen Flugascheersatz für den Portlandzement, so dass hier keine Kompatibilisierungsbeimischung verwendet wird. Die Setzzeiten sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle A: Information für den Gemischansatz für die Tabelle 2

Gewichtsangaben verstehen sich in Pounds pro Kubikyard, wobei jeweils in Klammern die Mengen in kg/m³ angegeben sind

Bsp. (Gemisch)	Zement	Flugasche	Stein	Sand	Wasser
1 und 2	388 (230)	Klasse C 169 (100)	1791 (1063)	1372 (814)	211 (125)
3C	559 (332)	0	1960 (1163)	1372 (814)	264 (157)
4 und 5	380 (225)	Klasse F 160 (95)	1896 (1125)	1273 (755)	265 (157)
6C	540 (320)	0	1896 (1125)	1253 (743)	305 (181)

Tabelle 2

Flugasche mit einem Gehalt an Beton, der mit einer Beimischung behandelt worden ist, im Vergleich zu einem nicht behandelten Vollkonzentrat

Beispiel Nummer	Klasse der Flugasche	% Ersatz auf das Gewicht des Zements bezogen	Dosis einer Beimischung im Fl. oz./100 lbs an zementhaltigem Material (ml/100 kg)	Initiale Setzzeit (h:min)	Kompressionsfestigkeit nach 28 Tagen	
					psi	MPa
1	C	30%	10 (650)	5:26	6610	45,6
2	C	30%	15 (978)	4:59	7260	50,1
3C	Keine	N/A	N/A	5:05	6930	47,8
4	F	30%	10 (650)	5:04	4150	28,6
5	F	30%	15 (978)	5:44	3910	27,0
6C	Keine	N/A	N/A	6:30	4480	30,9

[0061] Die Setzzeit für das erfindungsgemäße Beispiel 2, welches 30% Flugasche als Ersatz für Portlandzement enthält, ist geringfügig rascher im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 3, während die Setzzeit bei den erfindungsgemäßen Beispielen 4 und 5 rascher als beim Vergleichsbeispiel 6 ist. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Kompatibilisierungsbeimischung ermöglicht eine Reduktion der Menge an Wasser, die im Gemischansatz zu verwenden ist, wobei die Setzzeiten nicht retardiert sind, sondern für die erfindungsgemäßen Mischungen eher beschleunigt sind. Die Kompressionsfestigkeit ist etwas niedriger für das Beispiel 1 als für das Beispiel 3C und etwas niedriger für die Beispiele 4 und 5 als für das Beispiel 6C. Dies beruht darauf, dass der zu vergleichende Beton bei den Beispielen 3C und 6C ein Vollbeton ist im Vergleich zu einem Beton mit einem Zementersatz bei den erfindungsgemäßen Beispielen. Durch Erhöhung der Beimischungsdosierung (und Verbesserung der Wasserreduktion) für die erfindungsgemäßen Gemische kann die Kompressionsfestigkeit sogar für Vollbeton überschritten werden, wie dies im Beispiel 2 gezeigt ist.

Beispiele 7 bis 12

[0062] Die Gemischansätze aus zementhaltigem Material der Beispiele 7 bis 12 sind in der folgenden Tabelle B angegeben.

[0063] In den Beispielen 8, 9 und 11 wird die Beimischung A verwendet, während im Beispiel 12 die Beimischung B zur Anwendung gelangt. Die Vergleichsbeispiele 7 und 10 enthalten 30% Flugasche, bezogen auf das Gewicht des Zements, was auch für die erfindungsgemäßen Beispiele gilt, die aber keine Kompatibilisierungsbeimischung enthalten. Die Ergebnisse der Tests sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle B: Information für den Gemischansatz für die Tabelle 3

Gewichtsangaben verstehen sich in Pounds pro Kubikyard, wobei jeweils in Klammern die Mengen in kg/m³ angegeben sind

Bsp. (Gemisch)	Zement	Flugasche	Stein	Sand	Wasser
7	392 (233)	Klasse C 167 (99)	1788 (1061)	1366 (810)	228 (135)
8 und 9	388 (230)	Klasse C 169 (100)	1791 (1063)	1372 (814)	211 (125)
10	380 (225)	Klasse F 160 (95)	1896 (1125)	1256 (745)	285 (169)
11 und 12	380 (225)	Klasse F 160 (95)	1896 (1125)	1273 (755)	265 (157)

Tabelle 3

Flugasche mit einem Gehalt an Beton, der mit einer Beimischung behandelt worden ist

Beispiel Nummer	Klasse der Flugasche	% Ersatz auf das Gewicht des Zements bezogen	Dosis einer Beimischung im Fl. oz./100 lbs an zementhaltigem Material (ml/100 kg)	Initiale Setzzeit (h:min)	Kompressionsfestigkeit nach 28 Tagen	
					psi	MPa
7C	C	30%	N/A	7:24	7230	49,8
8	C	30%	10 (650)	5:26	6610	45,6
9	C	30%	15 (978)	4:59	7260	50,1
10C	F	30%	N/A	7:07	3490	24,1
11	F	30%	10 (650)	5:04	4150	28,6
12	F	30%	15 (978)	5:44	3910	27,0

[0064] Die Setzzeiten der Flugasche enthaltenden zementhaltigen Gemische, die keine Kompatibilisierungsbeimischung enthalten, sind signifikant retardiert, während die Setzzeiten der erfindungsgemäßen Gemische günstig zu vergleichen sind mit den Vergleichsbeispielen, die die retardierende Flugascheersatzkomponente nicht enthalten. Eine Kompressionsfestigkeit, die über dem Flugasche enthaltenden Vergleichsbeton liegt, wird durch die Verwendung der Kompatibilisierungsbeimischung erreicht, wie dies im Beispiel 9 im Vergleich zu 7C und in den Beispielen 11 und 12 im Vergleich zu 10C gezeigt ist.

Beispiele 13 bis 16

[0065] Ein Mischungsansatz für das Zement enthaltende Material wird für die Beispiele 13 bis 16 wie in der folgenden Tabelle C angegeben hergestellt.

[0066] In den Beispielen 14 und 16 wird die Beimischung B verwendet. Das Vergleichsbeispiel 13 enthält bezogen auf das Gewicht des Zements 25% Asche einer Hochofenschlacke, wie auch das erfindungsgemäße Beispiel 14, das aber keine Kompatibilisierungsbeimischung enthält. Das Vergleichsbeispiel 15 enthält auf das Gewicht des Zements bezogen 50% Flugasche einer Hochofenschlacke, und Gleiches gilt auch für das erfindungsgemäße Beispiel 16, das aber keine Kompatibilisierungsbeimischung enthält. Die bei diesen Tests erhaltenen Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle C: Information für den Gemischansatz für die Tabelle 4

Gewichtsangaben verstehen sich in Pounds pro Kubikyard, wobei jeweils in Klammern die Mengen in kg/m³ angegeben sind

Bsp. (Gemisch)	Zement	Schlacke	Stein	Sand	Wasser
13C	413 (245)	138 (82)	1842 (1093)	1381 (819)	326 (193)
14	416 (247)	140 (83)	1845 (1095)	1387 (823)	290 (172)
15C	269 (160)	269 (160)	1785 (1059)	1357 (805)	349 (207)
16	281 (167)	279 (166)	1840 (1092)	1396 (828)	295 (175)

Tabelle 4

Hochfenschlacke mit einem Gehalt an Beton, der mit einer Beimischung behandelt worden ist, im Vergleich zu einer unbehandelten Schlacke

Beispiel Nummer	% Ersatz auf das Gewicht des Zements bezogen	Dosis einer Beimischung im Fl. oz./100 lbs an zementhaltigem Material (ml/100 kg)	Initiale Setzzeit (h:min)	Kompressionsfestigkeit nach 28 Tagen	
				PSI	MPa
13C	25%	N/A	7:10	6165	42,51
14	25%	14,6 (952)	4:55	7343	50,63
15C	50%	N/A	7:44	5396	37,20
16	50%	14,6 (952)	6:22	7291	50,27

[0067] Mit den erfindungsgemäßen Beispielen wird eine Wasserreduktion durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kompatibilisierungsbeimischung erreicht, während die Setzzeiten der erfindungsgemäßen zementhaltigen Gemische signifikant niedriger sind als die Setzzeiten der entsprechenden nicht kompatibilisierten Vergleichsbeispiele.

Beispiele 17 bis 19

[0068] Ein Mischungsansatz für das Zement enthaltende Material wird für die Beispiele 17 bis 19 wie in der folgenden Tabelle D angegeben hergestellt.

Tabelle D: Information für den Gemischansatz für die Tabelle 5

Gewichtsangaben verstehen sich in Pounds pro Kubikyard, wobei jeweils in Klammern die Mengen in kg/m³ angegeben sind

Bsp. (Gemisch)	Zement	Stein	Sand	Wasser
17C	517 (307)	1800 (1068)	1474 (875)	292 (173)
18	517 (307)	1800 (1068)	1480 (878)	285 (169)
19	517 (307)	1800 (1068)	1490 (884)	269 (160)

[0069] Beim Gemischansatz für die Beispiele 17C, 18 und 19 enthält der Zement 24% natürliche pozzolanische Materialien. Das Vergleichsbeispiel 17 enthält keine Kompatibilisierungsbeimischung, während die Beimischung A in das Gemisch für die Beispiele 18 und 19 eingeführt wird. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5

Pozzolanzementbeton, der mit einer Beimischung behandelt worden ist, im Vergleich zu unbehandeltem Pozzolan

Beispiel Nummer	Dosis einer Beimischung im Fl. oz./100 lbs an zementhaltigem Material (ml/100 kg)	Initiale Setzzeit (h:min)	Kompressionsfestigkeit nach 28 Tagen	
			PSI	MPa
17C	N/A	4:41	4500	31,0
18	10 (650)	5:21	4990	34,4
19	20 (1300)	3:55	5200	35,9

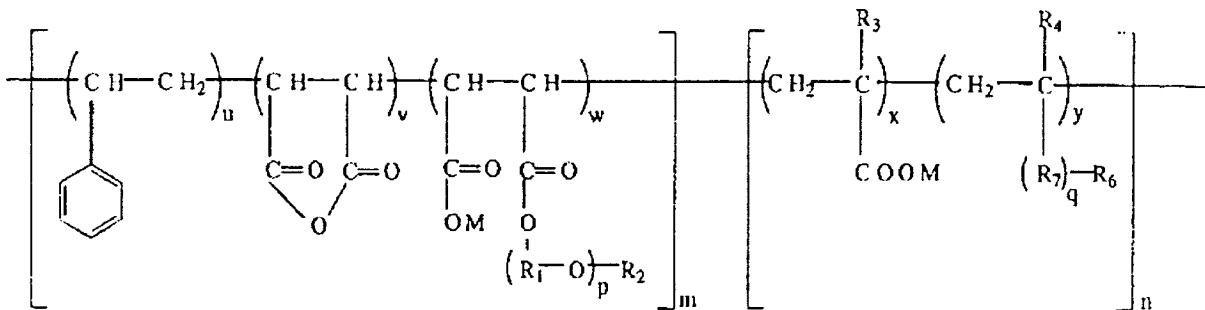
[0070] Mit den erfindungsgemäßen Beispielen 18 und 19 wird zwar eine Wasserreduktion erreicht, wobei die Setzzeit für das Beispiel 19 gegenüber dem entsprechenden Vergleichsbeispiel 17 aber signifikant beschleunigt wird.

Beispiele 20 bis 24

[0071] Folgender Gemischansatz wird hergestellt:

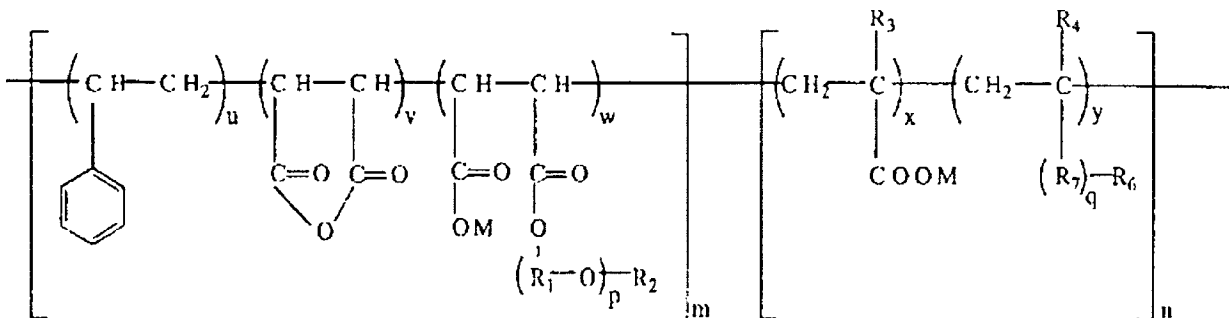
Komponente	lbs./Kubikyard	kg/m ³
Portlandzement	420	249
Stein	1800	1068
Sand	1350	801
Klasse C Flugasche	180	107

[0072] Das zementhaltige Gemisch wird bezüglich seiner Setzzeiten getestet, aber ohne Zusatz einer Kompatibilisierungsbeimischung, und mit Zusatz verschiedener ein kompatibilisierendes Polymer enthaltender Beimischungen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 6 zu entnehmen. Das in den Beispielen 21 und 22 verwendete Polymer A entspricht der folgenden Formel:



worin die Bestandteile wie oben für das Polymer A definiert sind.

[0073] Im Beispiel 23 wird das Polymer B der folgenden Formel verwendet



worin R₁ für Ethyl steht, p für 24 bis 25 steht, R₂ für Methyl steht, M für Na steht, m für etwa 16 bis etwa 25 steht, n für Null steht, u zu (v + w) für 1:1 steht und v zu w für 1:1 steht.

Tabelle 6

Ergebnisse für das Kompatibilisierungspolymer mit 30% Flugasche der Klasse C

Beispiel	Beimischung	Initiale Setzzeit (h:min)
20C	Keine	9:06
21C	Polymer A mit 3 oz. (kein Beschleuniger)	9:20
22	Polymer A mit 17 oz. im Beigemisch A	6:19
23	Polymer B mit 17 oz. im Beigemisch A	6:24
24C	Keine	7:19

[0074] Die folgenden weiteren Mischungsansätze werden hergestellt und getestet bei 10°C unter Verwendung des Polymers und der erfindungsgemäßen Beschleunigerbeimischung A, oder als Kontrollen ohne die Beimischung. Die hierbei verwendeten Komponenten und die bei diesem Test erhaltenen Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 7A (englische Einheiten) und 76 (SI Einheiten) zu entnehmen.

Tabelle 7A

Beispiel Nr.	25C	26C	27C	28	29	30	31
Beimischung Fl. oz./100 lbs.	-	-	-	10	20	10	20
Zement (lb.)	608	423	417	423	426	422	422
Flugasche der Klasse C (lb.)	-	180	-	181	182	-	-
Flugasche der Klasse F (lb.)	-	-	178	-	-	180	180
Sand (lb.)	1329	1341	1322	1364	1376	1314	1321
Stein (lb.)	1824	1813	1787	1815	1826	1807	1807
Wasser (lb.)	319	292	315	276	259	303	293
W/C + Flugasche	0,525	0,485	0,530	0,456	0,426	0,504	0,486
% Wasserreduktion	-	-	-	6,0	12,2	5,0	8,3
Luft%	0,6	1,2	1,0	1,6	2,0	1,3	1,8
Slump (in.)	6,0	6,5	6,5	6,5	7,0	6,25	6,75
Kompressionsfestigkeit (psi)							
1 Tag	2090	1160	1090	1420	1920	1190	1380
7 Tage	3450	2690	1915	3600	4250	2400	2840
28 Tage	5420	4820	3420	5140	6460	3750	4570
Initiale Setzzeit	7:48	12:15	10:21	9:22	6:54	7:27	6:10

Tabelle 7B

Beispiel Nr.	25C	26C	27C	28	29	30	31
Beimischung (ml/100 kg)	-	-	-	650	1300	650	1300
Zement (kg/m ³)	361	251	247	251	253	250	250
Flugasche der Klasse C (kg/m ³)	-	107	-	107	108	-	-
Flugasche der Klasse F (kg/m ³)	-	-	106	-	-	107	107
Sand (kg/m ³)	788	796	784	809	816	780	784
Stein (kg/m ³)	1082	1077	1060	0177	1083	1072	1072
Wasser (kg/m ³)	189	173	187	164	154	180	174
W/C + Flugasche	0,525	0,485	0,530	0,456	0,426	0,504	0,486
% Wasserreduktion	-	-	-	6,0	12,2	5,0	8,3
Luft%	0,6	1,2	1,0	1,6	2,0	1,3	1,8
Slump (mm)	150	165	165	165	180	160	170
Kompressionsfestigkeit (MPa)							
1 Tag	14,4	8,0	7,5	9,8	13,2	8,2	9,5
7 Tage	23,8	18,5	13,2	24,8	29,3	16,5	19,6
28 Tage	37,4	33,2	23,6	35,4	44,5	25,9	31,5
Initiale Setzzeit	7:48	12:15	10:21	9:22	6:54	7:27	6:10

[0075] Wie oben gezeigt erreicht die vorliegende Erfindung die genannten Ziele der Erfindung. Es wird eine zementhaltige Mischung bereitgestellt, die einen signifikanten Anteil an Ersatzmaterialien für Pozzolanzement enthält für einen hydraulischen Zement, wie Portlandzement, und auch Wasser reduzierende Materialien, die über eine akzeptable Kompressionsfestigkeit verfügt und deren Setzzeit einer bei einer industriellen Anwendung akzeptablen Zeitdauer entspricht. Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines zementhaltigen Materials bereitgestellt, das einen signifikanten Anteil an Ersatzmaterialien für Pozzolanzement für einen hydraulischen Zement, wie Portlandzement, und auch Wasser reduzierende Materialien enthält, das über eine akzeptable Kompressionsfestigkeit verfügt und dessen Setzzeit einer bei einer industriellen Anwendung akzeptablen Zeitdauer entspricht. Die oben angegebenen Ziele werden durch die erfindungsgemäße Kompatibilisierungsbeimischung für zementhaltige Gemische erreicht, die einen signifikanten Anteil an Pozzolanzementersatz enthalten.

[0076] Die Kompatibilisierungsbeimischung wirkt als ein Mittelbereichwasserreduktionsmittel, das eine Reduktion eines Wassergemisches von etwa 5% bis etwa 15% erlaubt. Die Kompressionsfestigkeit und die Haltbarkeit des erhaltenen Produkts sind verbessert. Zugleich wird ein signifikanter Ersatz von hydraulischem Zement durch pozzolanische Materialien erreicht mit Setzzeiten für das zementhaltige Gemisch, das den Ersatz enthält, wie sowohl Flugasche der Klasse C als auch der Klasse F, entsprechend zu den oder weniger als die Setzzeiten für herkömmliche Gemische ohne Ersatzmaterialien. Die Setzzeiten der erfindungsgemäßen zementhaltigen Gemische sind signifikant beschleunigt gegenüber einem nicht behandelten Beton, der hohe Mengen an Flugasche, Hochofenschlacke und Pozzolanzement enthält.

[0077] Zu bemerken ist noch, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die oben beschriebenen speziellen Ausführungsformen beschränkt ist, sondern auch Variationen, Modifikationen und äquivalente Ausführungsformen, wie sie durch die folgenden Ansprüche definiert sind, einschließt.

Patentansprüche

1. Gemisch zum Kompatibilisieren zementartiger Gemische, enthaltend hydraulischen Portlandzement und mehr als etwa 10 Gewichtsprozent Pozzolanzementersatz des Portlandzements und Zementersatzes, umfassend ein Polycarboxylatdispersionmittel, enthaltend nicht-ionische Polymereinheiten, die hydrophile

Ethylendoxideinheiten und/oder hydrophobe Propylenoxideinheiten umfassen oder Gemische davon als Seitenketten, zusammen mit einem Beschleuniger für Beton.

2. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das Gemisch zum Kompatibilisieren chloridfrei ist.

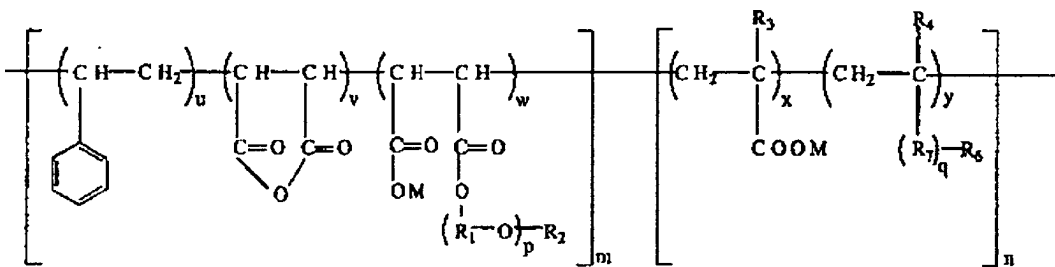
3. Gemisch nach Anspruch 1, wobei der Beschleuniger mindestens eines umfasst von

- a) einem Nitratsalz von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium;
- b) einem Nitritsalz von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium;
- c) einem Thiocyanat von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium;
- d) einem Alkanolamin;
- e) einem Thiosulphat von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium;
- f) einem Hydroxid von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium;
- g) einem Carbonsäuresalz von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Aluminium; oder
- h) einem Polyhydroxylalkylamin.

4. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das Polycarboxylatdispergiermittel ein Polyvinylcarboxylatpolymer umfasst, das derivatisiert ist mit mindestens einer von carboxyl-, sulfonat- und phosphonatfunktionellen Gruppen.

5. Gemisch nach Anspruch 4, wobei das Polymer zusätzlich nicht-ionische Polymerseitenketten enthält, die mindestens eine von i) hydrophilen Ethylenoxideinheiten und (ii) hydrophoben Propylenoxideinheiten umfassen.

6. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das Polycarboxylatdispergiermittel ein Polymer der allgemeinen Formel I umfasst:



wobei R_1 und R_5 jeweils unabhängig für C_2 - C_3 -Alkyl stehen,

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig für H, C_1 - C_5 -Alkyl stehen,

und R_7 für eines steht von $O(R_5O)$, $CH_2O(R_5O)$, $COO(R_5O)$ und $CONH(R_5O)$;

M für mindestens eines steht von H, Li, Na, K, Ca, Mg, NH_4 , Alkylamin und Hydroxyalkylamin;

$n + m = 3$ bis etwa 100 gilt,

wenn $m = 0$ gilt, $n =$ etwa 5 bis etwa 100,

wenn $n = 0$ gilt, $m =$ etwa 3 bis etwa 100,

p und q jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 stehen,

u , v und w jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 stehen,

mit der Maßgabe, dass wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$, eines von u , v oder w Null sein kann,

wenn vorliegend, das Verhältnis von u zu v ($v + w$) von etwa 1:10 bis etwa 10:1 beträgt,

das Verhältnis von u zu v von etwa 1:1 bis etwa 100:1 beträgt,

$m + p =$ etwa 10 bis etwa 400 gilt;

x und y jeweils unabhängig für 1 bis etwa 100 stehen,

mit der Maßgabe, dass wenn sowohl $n > 0$ als auch $m > 0$, eines von x oder y Null sein kann,

wenn beide vorliegen, das Verhältnis von x zu y etwa 1:10 bis etwa 10:1 beträgt,

$n + q =$ etwa 10 bis etwa 400 gilt,

und entsprechende Säure- und Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzderivate davon;

wobei gegebenenfalls eines von m und n für Null steht.

7. Verfahren zur Herstellung eines zementartigen Materials, umfassend ein Mischen eines hydraulischen Zements mit mehr als etwa 10 Gewichtsprozent eines Pozzolanersatzes an Zement und Zementersatz, ausgewählt aus Flugasche, Schlacke, natürlichen Pozzolanen und Gemischen davon, und eines Gemischs zum Kompatibilisieren wie in einem beliebigen vorstehenden Anspruch, gegebenenfalls einschließlich eines zusätzlichen Mischens von Zuschlag mit dem Zement und Zementersatz und einschließlich eines zusätzlichen Mischens von Wasser in einer Menge, die ausreichend ist, um ein hydraulisches Abbinden des Zement-, Ze-

mentersatz- und Zuschlaggemischs zu bewirken.

8. Verfahren nach Anspruch 7, einschließlich eines zusätzlichen Mischens von mindestens einem von Silicafume oder Silicastaub und Metakaolin mit dem Zement und Zementersatz.

9. Zementartiges Gemisch, umfassend einen hydraulischen Zement; mehr als etwa 10 Gewichtsprozent an Pozzolanmentersatz, ausgewählt aus Flugasche, Schlacke, natürlichen Pozzolanen und Gemischen davon, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Zements und Zementersatzes; und ein Gemisch zum Kompatibilisieren wie in einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6, gegebenenfalls einschließlich mindestens eines von Zuschlagstoff, Silicafume oder Silicastaub und Metakaolin.

10. Zementartiges Gemisch gemäß Anspruch 9, wobei der hydraulische Zement Portlandzement umfasst, enthaltend mindestens 50% Portlandzement, bezogen auf dem Gewicht des hydraulischen Zements und Zementersatzes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen