



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 409 861 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

A 328/2000

(51) Int. Cl.⁷: C04B 24/04

(22) Anmeldetag:

01.03.2000

C04B 28/06

(42) Beginn der Patentdauer:

15.04.2002

(45) Ausgabetag:

27.12.2002

(30) Priorität:

02.03.1999 US 122432 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

MBT HOLDING AG
CH-8048 ZÜRICH (CH).

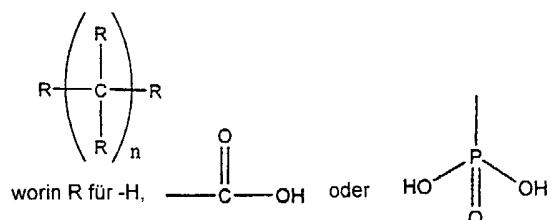
(56) Entgegenhaltungen:

US 5417759A US 5398759A US 3964921A
GB 2327417A JP 61-040854A

(54) VERZÖGERER FÜR CALCIUMSULFOALUMINATZEMENTE

AT 409 861 B

(57) Beschrieben wird ein die Verfestigung verzögerndes Gemisch für Calciumsulfoaluminatzemente, das mindestens eine Phosphoralkylcarbonsäure und/oder ein Salz hiervon und mindestens eine Carbonsäure und/oder ein Salz hiervon umfaßt, wobei die Phosphoralkylcarbonsäure die folgende Struktur aufweist:



steht
und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, wobei gilt, daß
mindestens ein Rest R für $\text{PO}(\text{OH})_2$ steht.

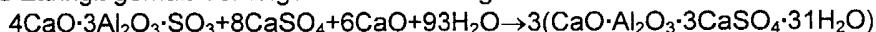
Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verzögerer für Calciumsulfoaluminatzemente. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen Verzögerer für Calciumsulfoaluminatzemente, der eine Phosphonoalkylcarbonsäure und/oder Salze hiervon entweder alleine oder in Kombination mit einer Carbonsäure und/oder Salzen hiervon umfaßt.

5

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Calciumsulfoaluminat (CSA)-Zemente umfassen im allgemeinen Zemente, die die Komponenten $4\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$, CaSO_4 und CaO enthalten. Wenn CSA-Zemente hydratisiert werden, wird Ettringit gemäß der folgenden Reaktion gebildet:

10



Die Bildung von Ettringit erfolgt sehr schnell. Diese Reaktion sorgt für eine hohe frühe Druckfestigkeit einer Zementformulierung. Diese Reaktion bedingt jedoch eine Abnahme der Verarbeitbarkeit der Zementformulierung. Um die Reaktion zu verlangsamen und eine bessere Verarbeitbarkeit zu liefern, werden Verzögerer zugesetzt, um die Hydrationsreaktion in CSA-Zementen zu verlangsamen. Typischerweise komplexieren die Verzögerer die Calciumionen und verlangsamen somit die Hydrationsreaktion.

15

Obwohl es bekannt war, Carbonsäuren, wie Citronensäure oder Weinsäure, als Verzögerer in Calciumsulfoaluminatzementen zu verwenden, müssen diese Carbonsäuren in hohen Dosen verwendet werden, um in wirksamer Weise die Reaktion zu verzögern. In höheren Dosen wird jedoch nicht nur die Verfestigung verzögert, sondern auch die Druckfestigkeit des erhaltenen Zements verringert. Eine höhere Verarbeitbarkeit wird auf Kosten einer geringeren Druckfestigkeit erreicht.

20

Um die Probleme bezüglich der verringerten Druckfestigkeit zu beseitigen, wurden Carbonsäuren in Kombination mit anderen Additiven in dem Bestreben verwendet, einen gewissen Anteil der verlorengegangenen Druckfestigkeit wieder zu erlangen. Es ist auch bekannt, Phosphonobutantricarbonsäuren und aliphatische Phosphonocarbonsäuren als Verfestigungsverzögerer zu verwenden, jedoch nicht in Verbindung mit Calciumsulfoaluminatzementen.

In der Industrie wird ein Verfestigungsverzögerer für Calciumsulfoaluminatzemente benötigt, der die Verfestigung des Zements ohne signifikante Verringerung der Druckfestigkeit eines erhaltenen Zements verzögert.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es folglich, ein Gemisch bereitzustellen, das die Hydratation von Calciumsulfoaluminatzementen ohne signifikante Verringerung der Druckfestigkeit des Zements verzögert.

Weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Calciumsulfoaluminatzementformulierung bereitzustellen, die einen Verzögerer enthält, der die Hydratation des Calciumsulfoaluminatzements ohne signifikante Verringerung der Druckfestigkeit des Zements verzögert.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein die Verfestigung verzögerndes Gemisch für Calciumsulfoaluminatzemente, das eine erste Komponente, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt, und eine zweite Komponente, die mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure umfaßt, umfaßt.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine Zementformulierung, die einen Calciumsulfoaluminatzement und einen Verzögerer umfaßt, wobei der Verzögerer eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt. Darüber hinaus kann der Verzögerer mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure umfassen.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Verzögern der Verfestigung einer Calciumsulfoaluminatzementformulierung ohne merkliche Verringerung der erreichbaren Druckfestigkeit durch Bereitstellen eines Verzögerers in der Zementformulierung, wobei der Verzögerer eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt, und wobei die Calciumsulfoaluminatzementformulierung einen Calciumsulfoalummatzement umfaßt.

55

BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Fig. 1 zeigt in graphischer Darstellung einen Vergleich der Verzögerungseigenschaften ausgewählter Verzögerer für Calciumsulfoaluminatzemente; und

Fig. 2 zeigt den Graphen der Auftragung der Verfestigungszeit gegen die Dosis des Verzögerers und den Graphen der Auftragung der Druckfestigkeit nach 2 h gegen die Dosis des Verzögerers.

5

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Zur Vereinfachung des Schreibens bezeichnet hier und im folgenden der Ausdruck Säure/Salz die Säure- und/oder oder die Salzform einer chemischen Verbindung.

10

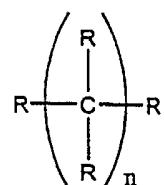
Gegenstand einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein die Verfestigung verzögerndes Gemisch für Calciumsulfoaluminatzemente, das eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt.

15

Das Salz der Phosphonoalkylcarbonsäure ist aus Lithiumsalzen, Natriumsalzen, Kaliumsalzen, Magnesiumsalzen, Calciumsalzen, Ammoniumsalzen und Gemischen hiervon ausgewählt. Die bevorzugten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze.

Die (das) bevorzugte Phosphonoalkylcarbonsäure/-salz ist 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC).

20



25

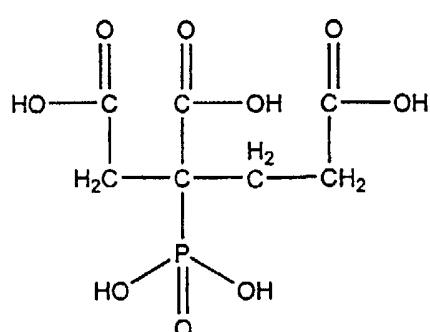
worin R für -H, oder steht

30

und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, wobei gilt, daß mindestens ein Rest R für PO(OH)₂ steht.

Die bevorzugte 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure besitzt die folgende Struktur:

35



40

45

50

Das die Verfestigung verzögernde Gemisch umfaßt ferner eine zweite Komponente, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure handelt. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren weisen im allgemeinen ein Gerüst aus 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) auf. Die bevorzugten Carbonsäuren besitzen ein Gerüst aus 3 bis 4 Kohlenstoffatomen. Geeignete erfindungsgemäße Carbonsäuren umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Weinsäure, Citronensäure, Glutaminsäure, Glutarsäure, Glykolsäure, Ameisensäure, Glucon-säure und Gemische hiervon. Die bevorzugten Carbonsäuren sind die Hydroxycarbonsäuren.

55

Die Salze der Carbonsäuren gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze der oben genannten

Carbonsäuren. Die bevorzugten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze.

Es wurde festgestellt, daß die Säureform der Phosphonoalkylcarbonsäure oder der Carbonsäuren im allgemeinen bezüglich der Verzögerung der Verfestigung des Calciumsulfoaluminatzements wirksamer sind als die entsprechenden Salze.

Wenn Weinsäure/Weinsäuresalz in Kombination mit der (dem) PBTC-Säure/-salz verwendet wird, liegt das wirksame Gewichtsverhältnis von Weinsäure/Weinsäuresalz zu PBTC-Säure/-salz im erfindungsgemäßem Verzögerer im Bereich von größer als 0 bis etwa 5 und das wirksame Molverhältnis von Weinsäure/Weinsäuresalz zu PBTC-Säure/Salz im erfindungsgemäßem Verzögerer in einem Bereich von größer als 0 bis etwa 2,8. Ein bevorzugtes Verhältnis von Carbonsäure/-salz zu PBTC-Säure/-salz beträgt etwa 2:1.

Gegenstand einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Zementformulierung, die einen Calciumsulfoaluminatzement und einen Verzögerer umfaßt, wobei der Verzögerer eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt. Das Salz der Phosphonoalkylcarbonsäure ist aus Lithiumsalzen, Natriumsalzen, Kaliumsalzen, Magnesiumsalzen, Calciumsalzen, Ammoniumsalzen und Gemischen hiervon ausgewählt. Die bevorzugten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze.

Die bevorzugte Phosphonoalkylcarbonsäure ist 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure.

Der Verzögerer ist in der Zementformulierung in einer Menge von größer als 0% bis etwa 1%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden. Vorzugsweise ist der Verzögerer in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 0,8%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden.

Der Verzögerer in der erfindungsgemäßem Zementformulierung kann ferner eine zweite Komponente umfassen, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure handelt. Wie oben angegeben, besitzen die Carbonsäuren im allgemeinen ein Gerüst aus 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), wobei bevorzugte Carbonsäuren ein Gerüst aus 3 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen. Geeignete Carbonsäuren gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Weinsäure, Citronensäure, Glutaminsäure, Glutarsäure, Glykolsäure, Ameisensäure, Gluconsäure und Gemische hiervon. Die bevorzugten Carbonsäuren sind Hydroxycarbonsäuren.

Die Salze der Carbonsäuren gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze der oben angegebenen Carbonsäuren. Die bevorzugten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze.

Die Phosphonoalkylcarbonsäure/-salz-Komponente des Verzögerers ist in der Zementformulierung in einer Menge von mehr als 0% bis etwa 0,4%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden. Vorzugsweise ist die Phosphonoalkylcarbonsäure/-salz-Komponente in einer Menge von etwa 0,05% bis etwa 0,3%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden.

Die Carbonsäure/Carbonsäuresalz-Komponente ist in der Zementformulierung in einer Menge von größer als 0 bis etwa 0,7%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden. Vorzugsweise ist die Carbonsäure/das Carbonsäuresalz in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,6%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden. Wenn Weinsäure die Carbonsäure ist, ist es bevorzugt, daß die Weinsäure in einer Menge von 0,17 bis 0,5%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden ist.

Die Wirksamkeit jeder speziellen Carbonsäure ist unterschiedlich und basiert auf der Fähigkeit derselben, Calciumionen zu komplexieren. Erfindungsgemäß sind die folgenden Carbonsäuren in der Reihenfolge von der wirksamsten bis zu der am wenigsten wirksamen Verbindung angegeben: Weinsäure, Citronensäure, Glutaminsäure, Glutarsäure, Glykolsäure, Ameisensäure und Gluconsäure. Der Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet ist ohne weiteres in der Lage, die tatsächliche wirksame Dosis für jede spezielle Carbonsäure zu bestimmen.

Die Menge der Phosphonoalkylcarbonsäure/des Phosphonoalkylcarbonsäuresalzes wird vorzugsweise aufgrund des niedrigen Grenzwerts derselben/desselben niedrig gehalten. Der Grenzwert ist die minimale Menge, die erforderlich ist, um wirksam zu sein. Carbonsäuren/Carbonsäuresalze besitzen einen höheren Grenzwert als eine Phosphonoalkylcarbonsäure/ein Phosphono-

alkylcarbonsäuresalz. Wenn Carbonsäuren/Carbonsäuresalze alleine in hohen Mengen verwendet werden, wird nicht nur die Verfestigung des Zements verzögert, sondern auch die Druckfestigkeit eines erhaltenen Zements verringert. Durch die Verwendung einer Phosphonoalkylcarbonsäure/ eines Phosphonoalkylcarbonsäuresalzes alleine oder in Kombination mit einer Carbonsäure/einem

5 Carbonsäuresalz ist die insgesamt wirksame Dosis der Kombination geringer als die wirksame Dosis der Carbonsäure/des Carbonsäuresalzes alleine, die zur Verzögerung der Verfestigung des Calciumsulfoaluminatzements ohne signifikante Verringerung der Druckfestigkeit des erhaltenen Zements führt.

Des weiteren ist bei Verwendung einer Phosphonoalkylcarbonsäure/eines Phosphonoalkylcarbonsäuresalzes in Kombination mit einer Carbonsäure/einem Carbonsäuresalz die Verzögerung der Verfestigung des Calciumsulfoaluminatzements größer als die Verzögerung der Verfestigung bei alleiniger Verwendung einer Phosphonoalkylcarbonsäure/eines Phosphonoalkylcarbonsäuresalzes oder einer Carbonsäure/eines Carbonsäuresalzes. Die Kombination liefert ferner einen Verzögerungsgrad, der über dem liegt, den man in additiver Weise von der Kombination erwarten würde. Insbesondere zeigt Fig. 2, daß die Kombination aus der Phosphonoalkylcarbonsäure/dem Phosphonoalkylcarbonsäuresalz und der Carbonsäure/dem Carbonsäuresalz eine längere Verfestigungszeit liefert als bei Verwendung eines der beiden alleine.

Im Vergleich dazu hat man ferner festgestellt, daß herkömmliche Chelatbildner, wie Hydroxyethylidendiphosphonsäure (HEDP) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die Bildung von Ettringit in Calciumsulfoaluminatzementen nicht zu verzögern vermögen.

Die erfindungsgemäß Zementformulierung kann ferner weitere in Kombination mit dem Calciumsulfoaluminatzement verwendete Zemente umfassen. Beispiele für diese anderen Zemente sind - ohne darauf begrenzt zu sein - Portland-Zement, Traßzement und Gemische hiervon. Diese weiteren Zemente können bis zu etwa 70-80% des Calciumsulfoaluminatzements ohne Veränderung der Wirkung des erfindungsgemäß Verzögerers ersetzen.

Die erfindungsgemäß Zementformulierung kann ferner Aggregat umfassen. Beispiele für Aggregat sind - ohne darauf begrenzt zu sein - Siliciumdioxid, Quarz, zerstoßener runder Marmor, Glaskügelchen, Granit, Kalkstein, Calcit, Feldspat, Alluvialsand, beliebiger anderer Sand, beliebiges weiteres beständiges Aggregat und Gemische hiervon.

Die erfindungsgemäß Zementformulierung kann darüber hinaus beliebige Zementadditive, die die erfindungsgemäß erreichten vorteilhaften Ergebnisse nicht in widriger Weise beeinträchtigen, umfassen. Beispiele für solche Additive sind - ohne darauf begrenzt zu sein - Dispergiermittel, Entschäumungsmittel, Luftmitreißmittel oder Luftausschlüßmittel, Korrosionshemmer, wasserreduzierende Mittel, Pigmente und Gemische hiervon.

Die erfindungsgemäß Zementformulierung wird bei Zugabe von Wasser aktiviert. Das Wasser/Zement-Verhältnis (W/C) liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,28 bis etwa 0,5, bezogen auf das Trockengewicht aller Zemente in der Zementformulierung.

Gegenstand einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verzögerung der Verfestigung einer Calciumsulfoaluminatzementformulierung ohne merkliche Verringerung der erreichbaren Druckfestigkeit. Das Verfahren umfaßt ein Bereitstellen eines Verzögerers in der Zementformulierung, wobei der Verzögerer mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure umfaßt. Die Calciumsulfoaluminatzementformulierung enthält einen Calciumsulfoaluminatzement und kann ferner weitere Zemente, Aggregate und Additive, die die erfindungsgemäß erreichten vorteilhaften Ergebnisse nicht in widriger Weise beeinträchtigen, enthalten. Wasser wird der Calciumsulfoaluminatzementformulierung zugesetzt, um ein Verfestigen der Formulierung zu erreichen.

Die bevorzugte Phosphonoalkylcarbonsäure ist 2-Phosphono-1,2,4-butanicarbonsäure.

Der Verzögerer im erfindungsgemäß Verfahren kann ferner eine zweite Komponente umfassen, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure gemäß den obigen Ausführungen handelt.

BEISPIELE

Beispiel 1

Ein Vergleich der Verfestigungsverzögerer wurde durchgeführt. Die Verfestigung eines Vergleichsgemisches eines Calciumsulfoaluminatzements wurde mit der von Calciumsulfoaluminat-

zementgemischen, die Weinsäure in einer Menge von 0,5%, Citronensäure in einer Menge von 0,5% und 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (BAYHIBIT (Marke) AM der Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania) in einer Menge von 1%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, enthalten, verglichen. Der verwendete Calciumsulfoaluminatzement wird unter der Marke ULTIMAX von der Ultimax Corporation, Huntington Beach, Kalifornien, vertrieben. Die Ergebnisse des Vergleichs (bestimmt durch Kalorimetrie) sind in Fig. 1 angegeben. Die Maßeinheiten in Fig. 1 sind $\mu\text{g}/\text{Kalorien}/\text{s}$, was proportional zur Hydratationswärme der Proben ist.

Wie in Fig. 1 dargestellt, ist es ersichtlich, daß alle drei Säuren die Intensität, jedoch nicht die Schärfe des ersten Hauptpeaks des reinen Calciumsulfoaluminatzements verringern. In der Theorie zeigt dieser Peak die Wärmefreisetzung aufgrund der Verfestigung des Zements an. Der zweite Peak in der Kurve ist runder und zeigt vermutlich die Erhöhung der sich entwickelnden Festigkeit an. In allen Fällen verringern die Säuren die Intensität dieser Kurve und verbreitern signifikant den Kurvenauslauf. Weinsäure und Citronensäure verhalten sich vergleichbar, während die Höhe bei der PBTC-Kurve über eine längere Zeitdauer hinweg aufrechterhalten wird. Es wird angenommen, daß dies der Grund ist, warum PBTC für eine gegebene Verzögerung eine höhere Festigkeitsentwicklung liefert.

Beispiel 2

Gemische von Calciumsulfoaluminatzementen wurden mit verschiedenen Kombinationen der erfindungsgemäßen Verzögerer hergestellt. Die Verfestigungszeit und die Druckfestigkeit nach 2 h wurden gemessen.

Zementformulierung

Calciumsulfoaluminatzement (ULTIMAX)	1600 g (32%)
Trockener Sand	3400 g (68%)
Wasser	480 ml
Wasser/Zement-Verhältnis	0,3

Komponenten, die in Gew.-%, bezogen auf den trockenen Zement, zugesetzt wurden:

Komponente A: 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure

Komponente B: Weinsäure

Die Ergebnisse der obigen Gemische sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Mischung Nummer	Komponente (Gew.-%)		Verfestigungs- zeit (min)	Druckfestigkeit nach 2 h (MPa)
	A	B		
1	0,0	0,0	17	41,06
2	0,1	0,0	35	38,45
3	0,4	0,0	38	3,03
4	0,0	0,2	25	26,55
5	0,0	0,8	40	1,20
6	0,2	0,1	40	19,77
7	0,1	0,2	41	20,62

Beispiel 3

Die Dosierungen von PBTC, Weinsäure und der Kombination aus PBTC und Weinsäure wurden variiert, um die Verfestigungszeit eines Calciumsulfoaluminatzements zu bestimmen. ULTIMAX-Zement wurde verwendet. Ferner wurde die Druckfestigkeit des Gemisches mit PBTC und des Gemisches mit Weinsäure nach 2 h gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 angegeben.

Wie in Fig. 2 gezeigt ist, nimmt mit Erhöhung der Dosierung an Verzögerer die Druckfestigkeit nach 2 h ab. Dies zeigt, daß die Verfestigung des Gemisches verzögert wird und sich das Gemisch noch nicht vollständig verfestigt hat.

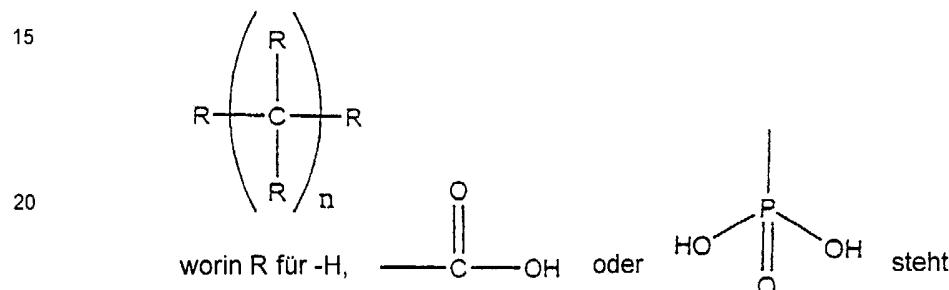
Es sei darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die speziellen oben

beschriebenen Ausführungsformen beschränkt ist, sondern Variationen, Modifikationen und äquivalente Ausführungsformen, wie sie durch die folgenden Patentansprüche definiert sind, umfaßt.

5

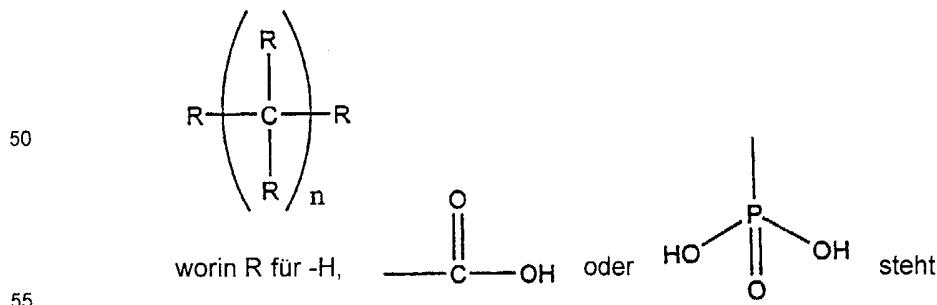
PATENTANSPRÜCHE:

1. Die Verfestigung verzögerndes Gemisch für Calciumsulfoaluminatzemente, das eine erste Komponente, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt, und eine zweite Komponente, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure handelt, umfaßt, mit der Maßgabe, daß das Gemisch nicht Zucker enthält, wobei die Phosphonoalkylcarbonsäure die im folgenden angegebene allgemeine Struktur aufweist:



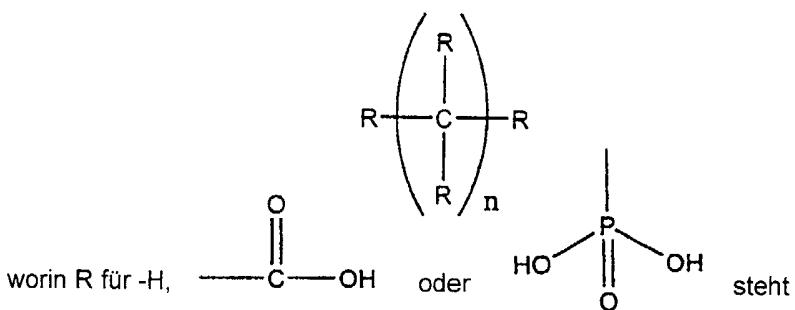
und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, wobei gilt, daß mindestens ein Rest R für $\text{PO}(\text{OH})_2$ steht.

- 25
2. Gemisch nach Anspruch 1, wobei die Phosphonoalkylcarbonsäure 2-Phospho-1,2,4-butantricarbonsäure ist.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure aus Lithiumsalzen, Natriumsalzen, Kaliumsalzen, Magnesiumsalzen, Calciumsalzen, Ammoniumsalzen und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
- 30
4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Carbonsäure aus Weinsäure, Citronensäure, Glutaminsäure, Glutarsäure, Glykolsäure, Ameisensäure, Gluconsäure und Gemischen hiervon ausgewählt ist und wobei das Salz einer Carbonsäure aus einem Salz von Weinsäure, einem Salz von Citronensäure, einem Salz von Glutaminsäure, einem Salz von Glutarsäure, einem Salz von Glykolsäure, einem Salz von Ameisensäure, einem Salz von Gluconsäure und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
- 35
5. Gemisch nach Anspruch 4, wobei das Salz einer beliebigen Säure aus Weinsäure, Citronensäure, Glutaminsäure, Glutarsäure, Glykolsäure, Ameisensäure und Gluconsäure aus Lithiumsalzen, Natriumsalzen, Kaliumsalzen, Magnesiumsalzen, Calciumsalzen, Ammoniumsalzen und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
- 40
6. Zementformulierung, die einen Calciumsulfoaluminatzement und einen Verzögerer umfaßt, wobei der Verzögerer eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt, wobei die Phosphonoalkylcarbonsäure die im folgenden angegebene allgemeine Struktur aufweist:
- 45



und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, wobei gilt, daß mindestens ein Rest R für $\text{PO}(\text{OH})_2$ steht.

- 5 7. Zementformulierung nach Anspruch 6, wobei die Komponente in einer Menge von mehr als 0 bis etwa 0,4%, bezogen auf das Trockengewicht des Calciumsulfoaluminatzements, vorhanden ist.
- 10 8. Zementformulierung nach Anspruch 7, wobei das Salz der Phosphonoalkylcarbonsäure aus Lithiumsalzen, Nathumsalzen, Kaliumsalzen, Magnesiumsalzen, Calciumsalzen, Ammoniumsalzen und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
- 15 9. Verfahren zur Verzögerung der Verfestigung einer Calciumsulfoaluminatzementformulierung ohne merkliche Verringerung der erreichbaren Druckfestigkeit durch Bereitstellen eines Verzögerers in der Zementformulierung, wobei der Verzögerer eine Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Phosphonoalkylcarbonsäure und einem Salz einer Phosphonoalkylcarbonsäure handelt, und wobei die Calciumsulfoaluminatzementformulierung einen Calciumsulfoaluminatzement umfaßt und wobei die Phosphonoalkylcarbonsäure die folgende allgemeine Struktur aufweist:



und n eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, wobei gilt, daß mindestens ein Rest R für $\text{PO}(\text{OH})_2$ steht.

- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Verzögerer des weiteren eine zweite Komponente umfaßt, bei der es sich um mindestens einen Bestandteil aus einer Carbonsäure und einem Salz einer Carbonsäure handelt.

HIEZU 2 BLATT ZEICHNUNGEN

35

40

45

50

55

Fig. 1: CSA-Zementhydratation mit verzögern Additiven

