



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 20 2009 017 741 U1** 2010.06.24

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **20 2009 017 741.6**

(22) Anmeldetag: **02.09.2009**

(67) aus Patentanmeldung: **PCT/EP2009/061334**

(47) Eintragungstag: **20.05.2010**

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **24.06.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 22/06** (2006.01)

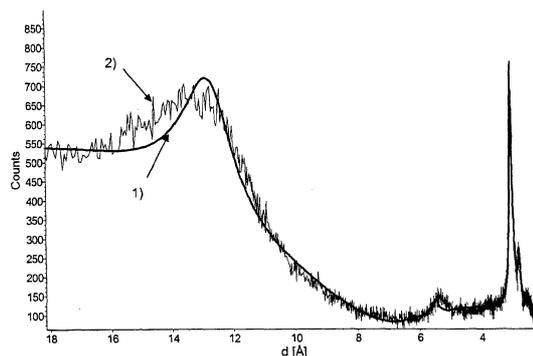
(30) Unionspriorität:
E08163468 **02.09.2008** **EP**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
Construction Research & Technology GmbH,
83308 Trostberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Fließmittelhaltige Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Erhärtungsbeschleuniger-Zusammensetzung herstellbar durch Umsetzung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Kalziumverbindungen mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung, die Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung und die Verwendung der Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung.

[0002] Es ist bekannt, dass man wässrige Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Derartige Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Fluidität zu verbessern. Dieser Effekt wird insbesondere auch gezielt bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel, wie Zement, Kalk, Gips, Kalziumsulfat-Hemihydrat (Bassanit) oder wasserfreies Kalziumsulfat (Anhydrit) oder latent hydraulische Bindemittel wie Flugasche, Hochofenschlacke oder Puzzolane enthalten, ausgenutzt.

[0003] Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- und Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Betonkörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

[0004] Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktionsmittel oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel werden in der Praxis insbesondere Copolymere eingesetzt, welche durch radikalische Copolymerisation von Säuremonomeren mit Polyethermakromonomeren hergestellt werden.

[0005] Weiterhin enthalten Zusätze für hydraulische Bindemittel enthaltende Baustoffmischungen typischerweise auch noch Erhärtungsbeschleuniger, welche die Erstarrungszeit des hydraulischen Bindemittels verkürzen. Gemäß der WO 02/070425 kann Kalziumsilikathydrat, insbesondere dispergiert (fein oder besonders fein dispergiert) vorliegend, als ein solcher Erhärtungsbeschleuniger eingesetzt werden. Jedoch können kommerziell erhältliches Kalziumsilikathydrat oder entsprechende Kalziumsilikathydratdispersionen nur als wenig effektive Erhärtungsbeschleuniger angesehen werden.

[0006] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es somit, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die insbesondere als Erhärtungsbeschleuniger wirkt und außerdem als Fließmittel eine gute Performance zeigt.

[0007] Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung einer Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung durch Umsetzung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Kalziumverbindung mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält.

[0008] Als wasserlösliche Kalziumverbindungen und wasserlösliche Silikatverbindungen kommen jeweils prinzipiell auch nur verhältnismäßig schlecht in Wasser lösliche Verbindungen in Frage, obwohl gut wasserlösliche Verbindungen (welche sich vollständig oder nahezu vollständig in Wasser lösen) jeweils bevorzugt sind. Es muss jedoch gewährleistet sein, dass eine für die Umsetzung in der wässrigen Umgebung mit dem entsprechenden Reaktionspartner (entweder wasserlösliche Kalziumverbindung oder wasserlösliche Silikatverbindung) ausreichende Reaktivität vorliegt. Es ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass die Umsetzung in wässriger Lösung erfolgt, wobei jedoch als Umsetzungsprodukt normalerweise eine wasserunlösliche anorganische Verbindung (Kalziumsilikathydrat) vorliegt.

[0009] Als Kammpolymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen Polymere verstanden werden, welche an einer linearen Hauptkette in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen längere Seitenketten (mit einem Molekulargewicht von jeweils mindestens 200 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 400 g/mol) aufweisen. Die Längen dieser Seitenketten sind häufig etwa gleich lang, können jedoch auch stark voneinander abweichen (z. B. dann, wenn Polyethermakromonomere mit unterschiedlich langen Seitenketten einpolymerisiert werden). Derartige Polymere sind beispielsweise durch radikalische Polymerisation von Säuremonomeren und

Polyethermakromonomeren erhältlich. Ein alternativer Weg zu derartigen Kammpolymeren ist die Veresterung und/oder Amidierung von Poly(meth)acrylsäure und ähnlichen (Co)polymeren, wie beispielsweise Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymeren, mit geeigneten monohydroxyfunktionellen bzw. monoaminofunktionellen Polyalkylenglykolen, vorzugsweise Alkylpolyethylenglykolen. Durch Veresterung und/oder Amidierung von Poly(meth)acrylsäure erhältliche Kammpolymere werden beispielsweise in der EP 1138697B1 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0010] Das durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmte mittlere Molekulargewicht M_w des sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden Kammpolymers beträgt vorzugsweise 5,000 bis 200,000 g/mol, besonders bevorzugt 10,000 bis 80,000 g/mol, und ganz besonders bevorzugt 20,000 bis 70,000 g/mol. Die Polymere wurden mittels Größenausschlusschromatographie auf mittlere Molmasse und Umsatz analysiert (Säulenkombinationen: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ und OH-Pak SB 802.5 HQ von Shodex, Japan; Elutionsmittel: 80 Vol.-% wässrige Lösung von HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) und 20 Vol.-% Acetonitril; Injektionsvolumen 100 μl ; Durchflussrate 0,5 ml/min). Die Kalibrierung zur Bestimmung der mittleren Molmasse erfolgte mit linearen Poly(ethylenoxid)- und Polyethylenglykol-Standards. Als Maß für den Umsatz wird der Peak des Copolymers auf eine relative Höhe von 1 normiert und die Höhe des Peaks des nichtumgesetzten Makromonomer/PEG-haltigen Oligomers als Maß für den Restmonomeregehalt verwendet.

[0011] Vorzugsweise erfüllt das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymer die Anforderungen der Industrienorm EN 934-2 (Februar 2002).

[0012] Im Prinzip enthält der Beschleuniger eine anorganische und eine organische Komponente. Die anorganische Komponente kann als modifiziertes, feindisperses Kalziumsilikathydrat angesehen werden, welches Fremdionen wie Magnesium und Aluminium enthalten kann. Das Kalziumsilikathydrat wird in Gegenwart des Kammpolymer-Fließmittels (organische Komponente) hergestellt. Üblicherweise wird eine das Kalziumsilikathydrat in feindisperser Form enthaltende Suspension erhalten, welche den Erhärtungsprozess von hydraulischen Bindemitteln effektiv beschleunigt und als Fließmittel wirken kann.

[0013] Die anorganische Komponente kann in den meisten Fällen bezüglich ihrer Zusammensetzung durch die folgende Summenformel beschrieben werden: $a \text{ CaO}, b \text{ SiO}_2, c \text{ Al}_2\text{O}_3, d \text{ H}_2\text{O}, e \text{ X}$, W X ist ein Alkalimetall W ist ein Erdalkalimetall

$0,1 \leq a \leq 2$	vorzugsweise	$0,66 \leq a \leq 1,8$
$0 \leq b \leq 1$	vorzugsweise	$0 \leq b \leq 0,1$
$1 \leq c \leq 6$	vorzugsweise	$1 \leq c \leq 6,0$
$0 \leq d \leq 1$	vorzugsweise	$0 \leq d \leq 0,4$
$0 \leq e \leq 2$	vorzugsweise	$0 \leq e \leq 0,1$

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung neben Silikat- und Kalziumionen weitere gelöste Ionen, die vorzugsweise in Form von gelösten Aluminiumsalzen und/oder gelösten Magnesiumsalzen bereitgestellt werden. Als Aluminiumsalze können vorzugsweise Aluminiumhalogenid, Aluminiumnitrat, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumsulfat eingesetzt werden. In der Gruppe der Aluminiumhalogenide ist Aluminiumchlorid besonders bevorzugt. Bei den Magnesiumsalzen kann es sich vorzugsweise um Magnesiumnitrat, Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumsulfat handeln. Der Vorteil der Aluminiumsalze und Magnesiumsalze besteht darin, dass durch die Einführung von Ionen, die von Kalzium und Silizium verschieden sind, Defekte im Kalziumsilikathydrat erzeugt werden können. Dies führt zu einer verbesserten Erhärtungsbeschleunigungswirkung. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von Aluminium und/oder Magnesium zu Kalzium und Silizium klein.

[0015] Besonders bevorzugt sind die Molverhältnisse so gewählt, dass in der obigen Summenformel die bevorzugten Bereiche für a, b und e erfüllt sind ($0,66 \leq a \leq 1,8$; $0 \leq b \leq 0,1$; $0 \leq e \leq 0,1$).

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zunächst in einem ersten Schritt die wasserlösliche Kalziumverbindung mit der wässrigen Lösung, die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthält, vermischt, so dass eine vorzugsweise als Lösung vorliegende Mischung erhalten wird, die in einem anschließenden zweiten Schritt mit der wasserlöslichen Silikatverbindung versetzt wird. Die wasserlösliche Silikatverbindung aus dem zweiten Schritt kann auch das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymer enthalten.

[0017] Die wässrige Lösung kann neben Wasser auch noch ein oder mehrere weitere Lösungsmittel (bei-

spielsweise Alkohole wie Ethanol und/oder Isopropanol) enthalten.

[0018] Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil des von Wasser verschiedenen Lösungsmittels, bezogen auf die Summe von Wasser und weiteren Lösungsmitteln (z. B. Alkohol), bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt sind jedoch wässrige Systeme ohne jegliches Lösungsmittel. Der Temperaturbereich, in dem das Verfahren durchgeführt wird, unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Bestimmte Grenzen werden jedoch durch den physikalischen Zustand des Systems bedingt. Vorzugsweise arbeitet man im Bereich von 0 bis 100°C, besonders bevorzugt von 5 bis 80°C und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 35°C. Insbesondere bei Anwendung eines Mahlprozesses können hohe Temperaturen erreicht werden. Vorzugsweise werden 80°C nicht überschritten.

[0019] Das Verfahren kann auch bei verschiedenen Drücken, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 bar, durchgeführt werden.

[0020] Der pH-Wert hängt von der Menge der Reaktionspartner (wasserlösliche Kalziumverbindungen und wasserlösliches Silikat) und von der Löslichkeit des ausgefallenen Kalziumsilikathydrats ab. Bevorzugt ist der pH-Wert am Ende der Synthese höher als 8 und liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 8 und 13,5.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform weist die das Kammpolymer enthaltende wässrige Lösung weiterhin als in ihr gelöste Komponenten noch die wasserlösliche Kalziumverbindung und die wasserlösliche Silikatverbindung auf. Dies bedeutet, dass die Umsetzung der wasserlöslichen Kalziumverbindung und der wasserlöslichen Silikatverbindung zur Ausfällung von Kalziumsilikathydrat in Gegenwart einer wässrigen Lösung abläuft, die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthält.

[0022] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform (Ausführungsform gemäß Anspruch 3) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung und eine Lösung einer wasserlöslichen Silikatverbindung vorzugsweise getrennt zu der ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthaltenden wässrigen Lösung gegeben wird.

[0023] Um zu illustrieren, wie dieser Aspekt der Erfindung durchgeführt werden kann, können beispielsweise drei Lösungen separat hergestellt werden (Lösung (I) einer wasserlöslichen Kalziumverbindung, Lösung (II) einer wasserlöslichen Silikatverbindung und eine Lösung (III) des Kammpolymer). Die Lösungen (I) und (II) werden vorzugsweise separat und gleichzeitig zu Lösung (III) gegeben. Vorteilhaft ist bei dieser Herstellungsmethode neben ihrer guten praktischen Durchführbarkeit, dass verhältnismäßig kleine Teilchengrößen erhältlich sind.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die obenstehende Ausführungsform (Ausführungsform gemäß Anspruch 3) dadurch modifiziert werden, dass die Lösung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung und/oder die Lösung einer wasserlöslichen Silikatverbindung ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthalten. In diesem Fall wird die Methode im Prinzip genauso wie in der vorhergehenden Ausführungsform (Ausführungsform gemäß Anspruch 3) beschrieben durchgeführt, aber Lösung (I) und/oder Lösung (II) enthalten vorzugsweise außerdem das erfindungsgemäße wasserlösliche Kammpolymer. In diesem Fall wird der Fachmann verstehen, dass das wasserlösliche Kammpolymer auf mindestens zwei oder drei Lösungen verteilt ist. Vorteilhafterweise sind 1 bis 50% und vorzugsweise 10 bis 25% der Gesamtmenge des wasserlöslichen Kammpolymer in der Lösung der Kalziumverbindung (z. B. Lösung (I)) und/oder Lösung der Silikatverbindung (z. B. Lösung (II)) enthalten. Diese Herstellungsmethode hat den Vorteil, dass das Kammpolymer auch in der Lösung der wasserlöslichen Kalziumverbindung und/oder der Lösung der wasserlöslichen Silikatverbindung vorliegt.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die obige Ausführungsform (Ausführungsform gemäß Beispiel 3) dadurch modifiziert werden, dass die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthaltende wässrige Lösung eine wasserlösliche Kalziumverbindung oder eine wasserlösliche Silikatverbindung enthält.

[0026] In diesem Fall wird die Methode im Prinzip auf gleiche Art und Weise wie in der obenstehenden Ausführungsform (Ausführungsform gemäß Beispiel 3) beschrieben durchgeführt, aber Lösung (III) enthält eine wasserlösliche Kalziumverbindung oder eine wasserlösliche Silikatverbindung. In diesem Fall wird der Fachmann verstehen, dass die wasserlösliche Kalziumverbindung oder die wasserlösliche Silikatverbindung auf mindestens zwei Lösungen verteilt ist.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der wasserlöslichen Kalziumverbindung und der wasserlöslichen Silikatverbindung zu der ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthaltenden wässrigen Lösung in einem zyklischen Semibatch-Verfahren mit einem in Serie angeordneten ersten und zweiten Reaktor durchgeführt wird, wobei der zweite Reaktor ursprünglich eine wässrige Lösung eines sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden wasserlöslichen Kammpolymers enthält, wobei der erste Reaktor mit der Lösung der wasserlöslichen Silikatverbindung, der Lösung der wasserlöslichen Kalziumverbindung und mit dem Inhalt des zweiten Reaktors beaufschlagt wird und der Ausfluss des ersten Reaktors in den zweiten Reaktor gegeben wird, oder dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens durchgeführt wird, bei dem die wasserlösliche Kalziumverbindung, die wasserlösliche Silikatverbindung und die wässrige Lösung, die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthält, im ersten Reaktor gemischt werden und der resultierende Ausfluss in einen Mischflussreaktor (Mixed Flow Reactor) oder in einen Rohrreaktor (Plug Flow Reactor) eingebracht wird.

[0028] Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Volumina des ersten und zweiten Reaktors 1/10 bis 1/20.000. Vorzugsweise ist die Massendurchflussrate der wasserlöslichen Kalziumverbindung und der wasserlöslichen Silikatverbindung im Vergleich zu dem aus dem zweiten Reaktor austretenden und im ersten Reaktor eintretenden Massendurchfluss klein; vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1/5 bis 1/1000. Bei dem ersten Reaktor kann es sich in der Regel um eine statische oder dynamische Mischeinheit handeln; vorzugsweise sollte das Mischen im ersten Reaktor effektiv sein.

[0029] Im Allgemeinen werden die Verbindungen in den folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt:

- i) 0,01 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 51 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% wasserlösliche Kalziumverbindung,
- ii) 0,01 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Silikatverbindung,
- iii) 0,001 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer,
- iv) 24 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-% Wasser.

[0030] Die Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% des Feststoffgehalts, bezogen auf das hydraulische Bindemittel, vorzugsweise Zement, zudosiert. Die Bestimmung des Feststoffgehalts erfolgt in einem Ofen bei 60°C, bis ein konstantes Gewicht der Probe erreicht ist.

[0031] Oft liegt die wasserlösliche Kalziumverbindung als Kalziumchlorid, Kalziumnitrat, Kalziumformat, Kalziumacetat, Kalziumhydrogenkarbonat, Kalziumbromid, Kalziumkarbonat, Kalziumcitrat, Kalziumchlorat, Kalziumfluorid, Kalziumglukonat, Kalziumhydroxid, Kalziumhypochlorid, Kalziumiodat, Kalziumiodid, Kalziumlactat, Kalziumnitrit, Kalziumoxalat, Kalziumphosphat, Kalziumpropionat, Kalziumsilicat, Kalziumstearat, Kalziumsulfat, Kalziumsulfat-Hemihydrat, Kalziumsulfat-dihydrat, Kalziumsulfid, Kalziumtartrat, Kalziumaluminat, Trikalziumsilikat und/oder Dikalziumsilikat vor. Vorzugsweise handelt es sich bei der wasserlöslichen Kalziumverbindung nicht um ein Kalziumsilikat. Die Silikate Kalziumsilikat, Dikalziumsilikat und/oder Trikalziumsilikat sind wegen geringerer Löslichkeit (insbesondere im Fall von Kalziumsilikat) und aus wirtschaftlichen Gründen (Preis) (insbesondere im Fall von Dikalziumsilikat und Trikalziumsilikat) weniger bevorzugt.

[0032] Die wasserlösliche Kalziumverbindung liegt vorzugsweise als Kalziumcitrat, Kalziumtartrat, Kalziumformiat und/oder Kalziumsulfat vor. Der Vorteil dieser Kalziumverbindungen besteht in ihrer Nichtkorrosivität. Kalziumcitrat und/oder Kalziumtartrat werden wegen der möglichen Verzögerungswirkung dieser Anionen bei Verwendung in hohen Konzentrationen vorzugsweise in Kombination mit anderen Kalziumquellen verwendet.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegt die Kalziumverbindung als Kalziumchlorid und/oder Kalziumnitrat vor. Der Vorteil dieser Kalziumverbindungen besteht in ihrer guten Wasserlöslichkeit, ihrem niedrigen Preis und ihrer guten Verfügbarkeit.

[0034] Oft liegt die wasserlösliche Silikatverbindung als Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Wasserglas, Aluminiumsilikat, Trikalziumsilikat, Dikalziumsilikat, Kalziumsilikat, Kieselsäure, Natriummetasilikat und/oder Kaliummetasilikat vor.

[0035] Vorzugsweise liegt die wasserlösliche Silikatverbindung als Natriummetasilikat, Kaliummetasilikat

und/oder Wasserglas vor. Der Vorteil dieser Silikatverbindungen besteht in ihrer extrem guten Wasserlöslichkeit.

[0036] Vorzugsweise werden als wasserlösliche Silikatverbindung und als wasserlösliche Kalziumverbindung verschiedenartige Spezies eingesetzt.

[0037] In einem bevorzugten Verfahren werden wasserlösliche Alkalimetallionen (beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium...) durch Kationenaustauscher aus der Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung entfernt und/oder wasserlösliche Nitrat- und/oder Chloridionen durch Anionenaustauscher aus der Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung entfernt. Vorzugsweise erfolgt die Entfernung der Kationen und/oder Anionen in einem zweiten Verfahrensschritt nach der Herstellung der Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung durch die Verwendung der Ionenaustauscher. Saure Ionenaustauscher, die als Kationenaustauscher geeignet sind, basieren beispielsweise auf Natriumpolystyrolsulfonat oder Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (Poly AMPS). Basische Ionenaustauscher basieren beispielsweise auf Aminogruppen, wie beispielsweise Poly(acrylamido-N-propyltrimethylammoniumchlorid) (PolyAPTAC).

[0038] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung durch Umsetzung einer Kalziumverbindung, vorzugsweise eines Kalziumsalzes, ganz besonders bevorzugt eines wasserlöslichen Kalziumsalzes, mit einer siliziumdioxidhaltigen Komponente unter alkalischen Bedingungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart einer wässrigen Lösung eines sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden wasserlöslichen Kammpolymers durchgeführt wird.

[0039] Typischerweise handelt es sich bei den Kalziumverbindungen um Kalziumsalze (z. B. Kalziumsalze von Karbonsäuren). Bei dem Kalziumsalz kann es sich beispielsweise um Kalziumchlorid, Kalziumnitrat, Kalziumformiat, Kalziumacetat, Kalziumhydrogenkarbonat, Kalziumbromid, Kalziumkarbonat, Kalziumcitrat, Kalziumchlorat, Kalziumfluorid, Kalziumglukonat, Kalziumhydroxid, Kalziumoxid, Kalziumhypochlorid, Kalziumiodat, Kalziumiodid, Kalziumlactat, Kalziumnitrit, Kalziumoxalat, Kalziumphosphat, Kalziumpropionat, Kalziumsilicat, Kalziumstearat, Kalziumsulfat, Kalziumsulfat-Hemihydrat, Kalziumsulfat-dihydrat, Kalziumsulfid, Kalziumtartrat, Kalziumaluminat, Trikalziumsilicat und/oder Dikalziumsilicat handeln. Kalziumhydroxid und/oder Kalziumoxid sind wegen ihrer starken alkalischen Eigenschaften bevorzugt. Vorzugsweise handelt es sich bei der wasserlöslichen Kalziumverbindung nicht um ein Kalziumsilicat. Die Silicate Kalziumsilicat, Dikalziumsilicat und/oder Trikalziumsilicat sind wegen geringer Löslichkeit (insbesondere im Fall von Kalziumsilicat) und aus wirtschaftlichen Gründen (Preis) (insbesondere im Fall von Dikalziumsilicat und Trikalziumsilicat) weniger bevorzugt. Weniger bevorzugt sind auch nicht so gut lösliche Kalziumsalze wie beispielsweise Kalziumkarbonat sowie Kalziumsalze mit verzögernd wirkenden Anionen (z. B. können Citrat, Glukonat und Tartrat die Erhärtung von hydraulischen Bindemitteln verzögern). Im Fall von neutralen oder sauren Kalziumsalzen (z. B. Kalziumchlorid oder Kalziumnitrat) verwendet man vorzugsweise eine geeignete Base zur Einstellung des pH-Werts auf alkalische Bedingungen (z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Magnesiumhydroxid oder ein anderes Erdalkalihydroxid). Bevorzugt ist ein pH-Wert von mehr als 8, besonders bevorzugt mehr als 9 und ganz besonders bevorzugt mehr als 11. Der pH-Wert wird vorzugsweise bei 25°C und mit einem Feststoffgehalt der Suspension von 1 Gew.-% gemessen.

[0040] Es ist möglich, ein beliebiges Material, das Siliziumdioxid enthält, einzusetzen, beispielsweise Mikrosilica, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Hochofenschlacke und/oder Quarzsand. Kleine Teilchengrößen des siliziumdioxidhaltigen Materials sind bevorzugt, insbesondere Teilchengrößen unter 1 µm. Ferner ist es möglich, Verbindungen zu verwenden, die in einer wässrig-alkalischen Umgebung zu Siliziumdioxid reagieren können, wie beispielsweise Tetraalkoxysiliziumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Si}(\text{OR})_4$. R kann gleich oder verschieden sein und beispielsweise aus einer verzweigten oder unverzweigten C1- bis C10-Alkylgruppe ausgewählt sein. Vorzugsweise ist R Methyl, besonders bevorzugt Ethyl.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die siliziumdioxidhaltige Verbindung aus der Gruppe Mikrosilica, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Hochofenschlacke und/oder Quarzsand ausgewählt. Bevorzugt sind Mikrosilica, pyrogene Kieselsäure und/oder gefällte Kieselsäure, insbesondere gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure. Die oben aufgeführten Kieselsäuretypen sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Release 2009, 7. Auflage, DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3 definiert.

[0042] Es ist bevorzugt, auf die Reaktionsmischung mechanische Energie anzuwenden, vorzugsweise durch Mahlen, um die Reaktion des Kalziumsalzes mit der üblicherweise wenig wasserlöslichen siliziumdioxidhaltigen Komponente zu aktivieren und/oder zu beschleunigen. Die mechanische Energie ist auch vorteilhaft, um die gewünschten kleinen Teilchengrößen der Kalziumsilicathydrate zu erreichen. Das Wort „Mahlen“ bedeutet

in der vorliegenden Patentanmeldung ein beliebiges Verfahren, bei dem auf die Reaktionsmischung hohe Scherkräfte ausgeübt werden, um die Reaktion zu beschleunigen und eine geeignete Teilchengröße zu erhalten. Das Mahlen kann beispielsweise in einer Planetenkugelmühle in kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Betriebsmodus durchgeführt werden. Alternativ dazu kann ein Ultradisperser verwendet werden, vorzugsweise mit einer Drehzahl von mehr als 5000 U/min. Es ist außerdem möglich, eine so genannte Schütteleinrichtung zu verwenden, in der kleine Mahlkörper, vorzugsweise mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm, in einem Behälter mit der Reaktionsmischung zusammengebracht und geschüttelt werden. Die jeweilige Schütteleinrichtung ist beispielsweise von der Firma Skandex erhältlich.

[0043] Der pH-Wert des Verfahrens zur Herstellung eines Erhärtungsbeschleunigers ist typischerweise höher als 9.

[0044] Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Kalzium aus der Kalziumverbindung zu Silizium aus der siliziumdioxidhaltigen Komponente 0,6 bis 2, vorzugsweise 1,1 bis 1,8.

[0045] Typischerweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zur Summe von Kalziumverbindung und siliziumdioxidhaltiger Komponente 0,2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6. In diesem Zusammenhang bedeutet Wasser das Wasser in der Reaktionsmischung, in dem das Verfahren durchgeführt wird. Vorzugsweise wird das Verfahren bei verhältnismäßig niedrigen Wassergehalten durchgeführt, um den Ausstoß des Verfahrens zu erhöhen. Außerdem ist es möglich, verhältnismäßig zweckmäßig trockene Produkte aus den feuchten Produkten zu erhalten, da nicht so viel Wasser entfernt werden muss. Ein Verhältnis von 2 bis 10 bzw. 4 bis 6 ist besonders bevorzugt, da eine pastöse Konsistenz der Produkte erhalten werden kann, was für das Mahlverfahren bevorzugt ist.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende Kammpolymer als Copolymer vor, welches Etherfunktionen und Säurefunktionen aufweisende Seitenketten an der Hauptkette enthält.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymer als Copolymer vor, welches durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von Säuremonomer, vorzugsweise Karbonsäuremonomer, und Polyethermakromonomer hergestellt wird, so dass insgesamt mindestens 45 mol-% und vorzugsweise mindestens 80 mol-% aller Struktureinheiten des Copolymers durch Einpolymerisation von Säuremonomer, vorzugsweise Karbonsäuremonomer, und Polyethermakromonomer erzeugt werden. Unter Säuremonomer sind Monomere zu verstehen, die radikalisch copolymerisierbar sind, mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen, mindestens eine Säurefunktion, vorzugsweise eine Karbonsäurefunktion, enthalten und in wässrigem Medium als Säure reagieren. Weiterhin sind unter Säuremonomer auch Monomere zu verstehen, die radikalisch copolymerisierbar sind, mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen, aufgrund einer Hydrolysereaktion in wässrigem Medium mindestens eine Säurefunktion, vorzugsweise eine Karbonsäurefunktion, bilden und in wässrigem Medium als Säure reagieren (Beispiel: Maleinsäureanhydrid oder hydrolysierbare Ester von (Meth)acrylsäure). Polyethermakromonomere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, die radikalisch Copolymerisierbar sind, mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen und mindestens zwei Ethersauerstoffatome aufweisen, mit der Maßgabe, dass die in dem Copolymer vorliegenden Polyethermakromonomer-Struktureinheiten Seitenketten aufweisen, die mindestens zwei Ether-Sauerstoffatome, vorzugsweise mindestens vier Ether-Sauerstoffatome, besonders bevorzugt mindestens acht Ether-Sauerstoffatome und ganz besonders bevorzugt mindestens fünfzehn Ether-Sauerstoffatome enthalten.

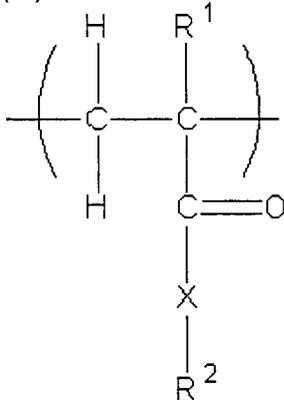
[0048] Struktureinheiten, die kein Säuremonomer oder Polyethermakromonomer darstellen, können beispielsweise Styrol und Styrolerivate (beispielsweise methylsubstituierte Derivate), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Butadien, Vinylpropionat, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder (Iso)butylen sein. Bei dieser Auflistung handelt es sich um eine nichterschöpfende Aufzählung. Bevorzugt sind Monomere mit nicht mehr als einer Kohlenstoff-Doppelbindung.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden wasserlöslichen Kammpolymer um ein Copolymer von Styrol und einem Halbester von Maleinsäure mit einem monofunktionellen Polyalkylenglykol. Vorzugsweise kann ein derartiges Copolymer durch radikalische Polymerisation der Monomere Styrol und Maleinsäureanhydrid (oder Maleinsäure) in einem ersten Schritt hergestellt werden. Im zweiten Schritt werden Polyalkylenglykole, vorzugsweise Alkylpolyalkylenglykole (vorzugsweise Alkylpolyethylenglykole, ganz besonders bevorzugt Methylpolyethylenglykol) mit dem Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid umgesetzt, um eine Veresterung der Säure-

gruppen zu erreichen. Styrol kann teilweise oder vollständig durch Styrolderivate, beispielsweise methylsubstituierte Derivate, ersetzt werden. Copolymere dieser bevorzugten Ausführungsform werden in der US 5,158,996 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0050] Häufig wird durch Einpolymerisation des Säuremonomers eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt, die den allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) entspricht:

(Ia)



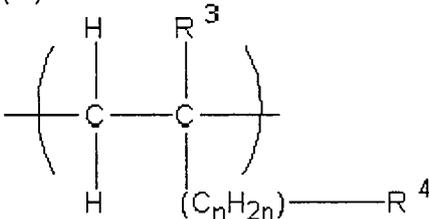
mit

R¹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder O-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

R² gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para-substituiertes C₆H₄-SO₃H, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R² durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



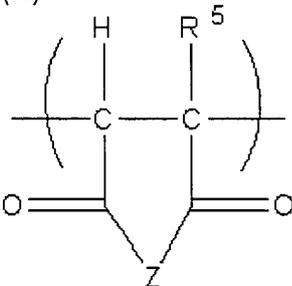
mit

R³ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe;

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

R⁴ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ und/oder para-substituiertes C₆H₄-SO₃H;

(Ic)

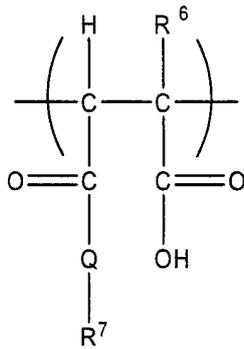


mit

R⁵ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe;

Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

(Id)



mit

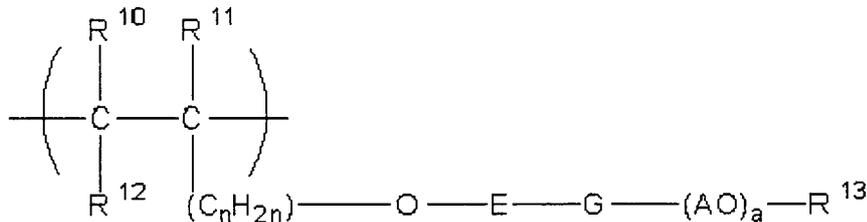
R^6 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

R^7 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-SO}_3\text{H}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 , $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OH}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 ; $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-PO}_3\text{H}_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 , $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OPO}_3\text{H}_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 , $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_3\text{H}$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{H}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{H}_2$ und/oder $(\text{C}_m\text{H}_{2m})_e\text{-O-(A'O)}_\alpha\text{-R}^9$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise $1, 2, 3$ oder 4 , $\text{A}' = \text{C}_x\text{H}_{2x}$ mit $x = 2, 3, 4$ oder 5 und/oder $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R^9 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

[0051] Typischerweise wird durch Einpolymerisation des Polyethermakromonomers eine Struktureinheit im Copolymer erzeugt, die den allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) entspricht:

(IIa)



mit

R^{10} , R^{11} sowie R^{12} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylengruppe, vorzugsweise eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}$, ortho-, meta- oder para-substituiertes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH, mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

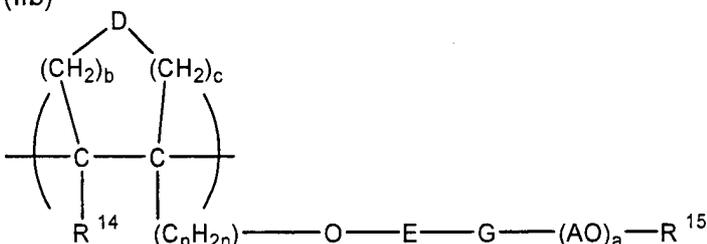
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 (vorzugsweise $x = 2$) und/oder $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $0, 1, 2, 3, 4$ und/oder 5 ;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350 (vorzugsweise $10\text{--}200$);

R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe, CO-NH₂ und/oder COCH₃;

(IIb)



mit

R^{14} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylengruppe, vorzugsweise eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, CH_2 - C_6H_{10} , ortho-, meta- oder para-substituiertes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH, mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt.

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

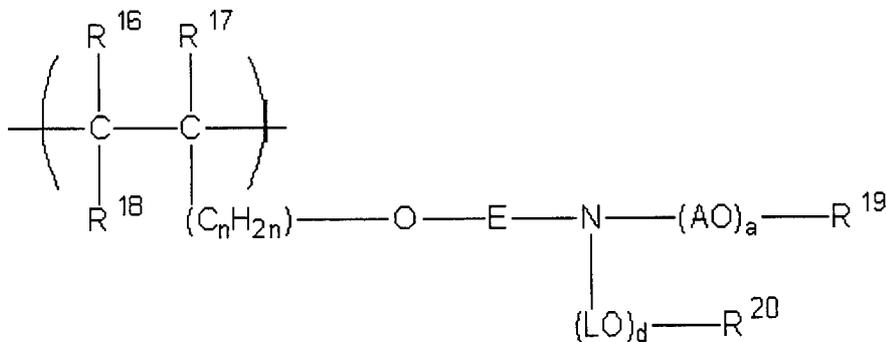
n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist: $b = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und $c = 0, 1, 2, 3$ oder 4, wobei $b + c = 3$ oder 4, und mit der Maßgabe, dass falls D NH und/oder O ist, $b = 0, 1, 2$ oder 3, $c = 0, 1, 2$ oder 3, wobei $b + c = 2$ oder 3;

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe, CO-NH₂ und/oder COCH₃;

(IIc)



mit

R^{16} , R^{17} und R^{18} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylengruppe, vorzugsweise eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, CH_2 - C_6H_{10} , ortho-, meta- oder para-substituiertes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit; vorzugsweise ist E keine nicht vorhandene Einheit;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

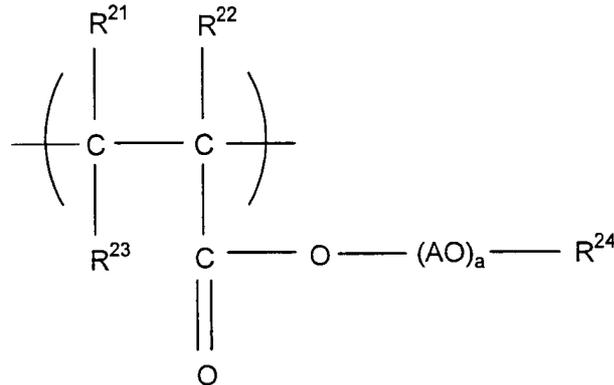
d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

R^{19} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe.

[0052] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird durch Einpolymerisation des Polyethermakromonomers eine Struktureinheit im Polymer erzeugt, die der allgemeinen Formel (IIc) entspricht:

(IId)



mit

R^{21} , R^{22} und R^{23} jeweils gleich oder verschieden sowie unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$;

a gleich oder verschieden und repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

R^{24} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe.

[0053] Als Polyethermakromonomer wird vorzugsweise alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol und/oder vinyliertes Methylpolyalkylenglykol, jeweils vorzugsweise mit einem arithmetischen Mittel von 4 bis 340 Oxyalkylengruppen, eingesetzt. Als Säuremonomer wird vorzugsweise Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ein Monoester von Maleinsäure oder eine Mischung mehrerer dieser Verbindungen eingesetzt.

[0054] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren am Ort einer Betonherstellung (beispielsweise einer Transportbeton- oder Fertigbetonanlage oder einer anderen Anlage, in der Mörtel, Beton oder andere Zementprodukte hergestellt werden) durchgeführt, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung als Anmachwasser verwendet wird. Die erhaltene Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung ist ein wässriges System und kann direkt als Anmachwasser verwendet werden, insbesondere bei der Konzeption der Erhärtungsbeschleuniger gemäß den spezifischen Erfordernissen eines Einsatzorts.

[0055] Anmachwasser ist in diesem Zusammenhang das Wasser, das bei der Betonherstellung oder der Herstellung ähnlicher zementartiger Materialien verwendet wird. Typischerweise wird das Anmachwasser in einer Transportbetonanlage oder Fertigbetonanlage, auf einer Baustelle oder an einem anderen Ort, an dem Beton oder andere zementartige Materialien hergestellt werden, mit Zement und beispielsweise Zuschlägen gemischt. Das Anmachwasser kann in der Regel eine breite Palette von Additiven enthalten, wie beispielsweise Fließmittel, Erhärtungsbeschleuniger, Verzögerer, schwindungsverringende Additive, Luftporenbildner und/oder Entschäumer. Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleuniger in dem zur Herstellung von Beton oder ähnlichen Materialien vorgesehenen Anmachwasser herzustellen, da dann die jeweiligen Zusatzmittel nicht transportiert werden müssen.

[0056] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, die vorzugsweise am Ort einer Betonherstellung (beispielsweise einer Transportbeton- oder Fertigbetonanlage) durchgeführt wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Summe der wasserlöslichen Kalziumverbindung, der wasserlöslichen Silikatverbindung und des sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden Kammpolymers zu Wasser, vorzugsweise zu Anmachwasser, zwischen 1/1000 und 1/10 und besonders bevorzugt zwischen 1/500 und 1/100 liegt. Eine hohe Verdünnung der Suspension ist für die Wirksamkeit der Erhärtungsbeschleuniger vorteilhaft.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Lösung, die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthält, Polykondensationsprodukte, enthaltend

(I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einer Polyether-Seitenkette, vorzugsweise eine Polyalkylenglykolseitenkette, besonders bevorzugt eine Polyethylenglykolseitenkette, aufweisenden aro-

matischen oder heteroaromatischen Rest, und

(II) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem mindestens eine Phosphorsäureestergruppe und/oder deren Salz aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

vorliegen.

[0058] Vorzugsweise enthält die wässrige Lösung, in der die Reaktion durchgeführt wird, neben dem Kamm-polymer ein zweites Polymer. Bei diesem zweiten Polymer handelt es sich um ein Polykondensationsprodukt, wie es im vorhergehenden Text dieser Ausführungsform und nachfolgenden Ausführungsformen beschrieben ist. Vorzugsweise ist das zusammen mit dem Polykondensationsprodukt verwendete Kammpolymer durch radikalische Polymerisation erhältlich.

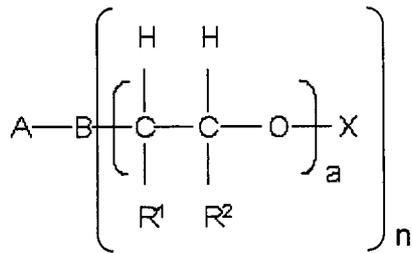
[0059] Aus dem Stand der Technik (US 20080108732 A1) ist bekannt, dass die Polykondensationsprodukte gemäß dieser Ausführungsform als Fließmittel in zementartigen Zusammensetzungen wirksam sind. In der US 20080108732 A1 werden Polykondensationsprodukte auf Basis einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung (A) mit 5 bis 10 C-Atomen bzw. Heteroatomen mit mindestens einem Oxyethylen- oder Oxypropylenrest und einem Aldehyd (C) aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Glyoxylsäure und Benzaldehyd oder Mischungen davon beschrieben, welche im Vergleich zu den herkömmlicherweise verwendeten Polykondensationsprodukten eine verbesserte verflüssigende Wirkung von Suspensionen anorganischer Bindemittel bewirken und diesen Effekt über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten („Slump-Erhalt“). In einer besonderen Ausführungsform kann es sich hierbei auch um phosphatierte Polykondensationsprodukte handeln.

[0060] Typischerweise enthält das Polykondensationsprodukt (I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem eine Polyether-Seitenkette, vorzugsweise eine Polyalkylenglykol-Seitenkette, besonders bevorzugt eine Polyethylenglykol-Seitenkette, aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest. Die aus einem eine Polyether-Seitenkette, vorzugsweise eine Polyethylenglykol-Seitenkette, aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest bestehende Struktureinheit ist vorzugsweise aus der Gruppe der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten, hydroxyfunktionalisierten Aromaten oder Heteroaromaten (beispielsweise können die Aromaten aus Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, 2-Alkoxyphenoxyethanolen, 4-Alkoxyphenoxyethanolen, 2-Alkylphenoxyethanolen und 4-Alkylphenoxyethanolen ausgewählt sein) und/oder alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten, aminofunktionalisierten Aromaten oder Heteroaromaten (beispielsweise können die Aromaten aus N,N-(Dihydroxyethyl)anilin, N-(Hydroxyethyl)anilin, N,N-(Dihydroxypropyl)anilin und N-(Hydroxypropyl)anilin ausgewählt sein) ausgewählt. Besonders bevorzugt sind alkoxylierte Phenolderivate (beispielsweise Phenoxyethanol oder Phenoxypropanol), ganz besonders bevorzugt alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte Phenolderivate mit gewichtsmittlerem Molekulargewicht zwischen 300 g/mol und 10.000 g/mol (beispielsweise Polyethylenglykolmonophenylether).

[0061] Typischerweise enthält das Polykondensationsprodukt (II) mindestens eine phosphatierte Struktureinheit, bestehend aus einem eine Phosphorsäureestergruppe und/oder ein Salz der Phosphorsäureestergruppe aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der vorzugsweise aus der Gruppe der alkoxylierten hydroxyfunktionalisierten Aromaten oder Heteroaromaten (beispielsweise Phenoxyethanolphosphat, Polyethylenglykolmonophenyletherphosphaten) und/oder alkoxylierten aminofunktionalisierten Aromaten oder Heteroaromaten (beispielsweise N,N-(Dihydroxyethyl)anilindiphosphat, N,N-(Dihydroxyethyl)anilinphosphat, N,-(Hydroxypropyl)anilinphosphat), die mindestens eine Phosphorsäureestergruppe und/oder ein Salz der Phosphorsäureestergruppe aufweisen (z. B. durch Veresterung mit Phosphorsäure und gegebenenfalls Zugabe von Basen), ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind alkoxylierte Phenole mit mindestens einer Phosphorsäureestergruppe und/oder einem Salz der Phosphorsäureestergruppe (beispielsweise Polyethylenglykolmonophenyletherphosphate mit weniger als 25 Ethylenglykoleinheiten), und ganz besonders bevorzugt sind die jeweiligen alkoxylierten Phenole mit gewichtsmittleren Molekulargewichten zwischen 200 g/mol und 600 g/mol (beispielsweise Phenoxyethanolphosphat, Polyethylenglykolmonophenyletherphosphate mit 2 bis 10 Ethylenglykoleinheiten), wobei die alkoxylierten Phenole mindestens eine Phosphorsäureestergruppe und/oder ein Salz der Phosphorsäureestergruppe aufweisen (z. B. durch Veresterung mit Phosphorsäure und gegebenenfalls Zugabe von Basen).

[0062] In einer weiteren Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass in dem Polykondensationsprodukt die Struktureinheit (I) und (II) durch die folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben werden:

(I)



mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

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

mit

n gleich 2, falls B gleich N, und n gleich 1, falls B gleich NH oder O

mit

R¹ und R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

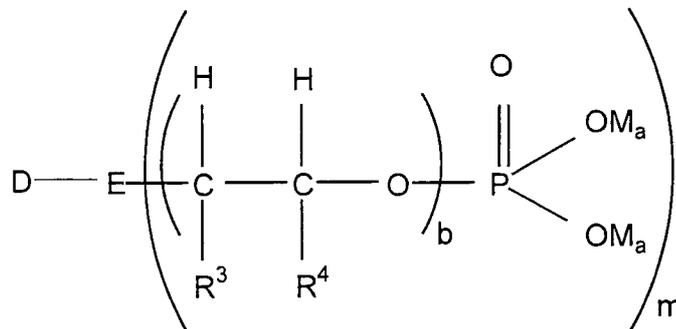
mit

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H, vorzugsweise H,

(II)



mit

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

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

mit

m gleich 2, falls E gleich N, und m gleich 1, falls E gleich NH oder O

mit

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

mit

b gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit

M unabhängig voneinander ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, Ammoniumion, organisches Ammoniumion und/oder H, a gleich 1 oder im Fall von Erdalkalimetallionen 1/2.

[0063] Die Gruppen A und D in den allgemeinen Formeln (I) und (II) des Polykondensationsprodukts werden vorzugsweise durch Phenyl, 2-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, Naphthyl, 2-Hydroxynaphthyl, 4-Hydroxynaphthyl, 2-Methoxynaphthyl, 4-Methoxynaphthyl, vorzugsweise Phenyl, repräsentiert, wobei A und D unabhängig voneinander gewählt werden können und auch jeweils aus einer Mischung der genannten Verbindungen bestehen können. Die Gruppen B

und E werden unabhängig voneinander vorzugsweise durch O repräsentiert. Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können unabhängig voneinander gewählt werden und werden vorzugsweise durch H, Methyl, Ethyl oder Phenyl, besonders bevorzugt durch H oder Methyl und insbesondere bevorzugt durch H repräsentiert.

[0064] In der allgemeinen Formel (I) wird a vorzugsweise durch eine ganze Zahl von 1 bis 300, insbesondere 3 bis 200 und besonders bevorzugt 5 bis 150 repräsentiert und b in der allgemeinen Formel (II) durch eine ganze Zahl von 1 bis 300, vorzugsweise 1 bis 50 und besonders bevorzugt 1 bis 10. Die jeweiligen Reste, deren Länge durch a bzw. b definiert wird, können hierbei aus einheitlichen Baugruppen bestehen, es kann aber auch zweckmäßig sein, dass es sich um eine Mischung verschiedener Baugruppen handelt. Weiterhin können die Reste der allgemeinen Formeln (I) oder (II) unabhängig voneinander jeweils die gleiche Kettenlänge besitzen, wobei a und b jeweils durch eine Zahl repräsentiert wird. Es wird dabei in der Regel zweckmäßig sein, wenn jeweils Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen vorliegen, so dass die Reste der Struktureinheiten im Polykondensationsprodukt für a und unabhängig für b unterschiedliche Zahlenwerte aufweisen.

[0065] Häufig weist das erfindungsgemäße phosphatierte Polykondensationsprodukt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5.000 g/mol bis 200.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 100.000 g/mol und besonders bevorzugt 15.000 bis 55.000 g/mol auf.

[0066] Das phosphatierte Polykondensationsprodukt kann auch in Form seiner Salze, wie beispielsweise des Natrium-, Kalium-, organischen Ammonium-, Ammonium- und/oder Kalziumsalzes, vorzugsweise als Natrium- und/oder Kalziumsalz, vorliegen.

[0067] Das Molverhältnis der Struktureinheiten (I):(II) beträgt typischerweise 1:10 bis 10:1 und vorzugsweise 1:8 bis 1:1. Es ist vorteilhaft, über einen relativ hohen Anteil an Struktureinheiten (II) im Polykondensationsprodukt zu verfügen, da eine verhältnismäßig hohe negative Ladung der Polymere einen guten Einfluss auf die Stabilität der Suspensionen hat.

[0068] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Polykondensationsprodukt eine weitere Struktureinheit (III), die durch die folgende Formel repräsentiert wird:



mit

Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden und repräsentiert durch (I), (II) oder weitere Bestandteile des Polykondensationsprodukts

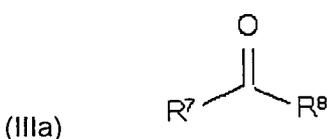
mit

R^5 gleich oder verschieden repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise H

mit

R^6 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise H.

[0069] Die Polykondensate werden typischerweise nach einem Verfahren hergestellt, bei dem man (I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem eine Polyether-Seitenkette aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest (beispielsweise Poly(ethylenglykol)monophenylether), und (II) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einer mindestens eine Phosphorsäureestergruppe und/oder ein Salz der Phosphorsäureestergruppe enthaltenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest (beispielsweise Phenoxyethanolphosphorsäureester), mit (IIIa) einem Monomer mit einer Ketogruppe umsetzt. Vorzugsweise wird das Monomer mit einer Ketogruppe durch die allgemeine Formel (IIIa) repräsentiert:



mit

R^7 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH und/oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise H,

mit

R^6 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH und/oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise H. Vorzugsweise wird das Monomer mit einer Ketogruppe aus der Gruppe der Ketone ausgewählt, wobei es sich vorzugsweise um einen Aldehyd, ganz besonders bevorzugt Formaldehyd, handelt. Beispiele für Chemikalien gemäß der allgemeinen Struktur (IIIa) sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Glyoxylsäure und/oder Benzaldehyd. Formaldehyd ist bevorzugt.

[0070] Typischerweise sind R^5 und R^6 in Struktureinheit (III) unabhängig voneinander gleich oder verschieden und werden durch H, COOH und/oder Methyl repräsentiert. Ganz besonders bevorzugt H.

[0071] In einer anderen Ausführungsform beträgt das Molverhältnis der Struktureinheiten [(I) + (II)]:(III) im Polykondensat 1:0,8 bis 3.

[0072] Vorzugsweise wird die Polykondensation in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt, wobei es sich bei diesem Katalysator vorzugsweise um Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Para-toluolsulfonsäure oder Mischungen davon handelt. Die Polykondensation und die Phosphatierung werden vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C und einem Druck zwischen 1 und 10 bar durchgeführt. Insbesondere hat sich ein Temperaturbereich zwischen 80 und 130°C als zweckmäßig erwiesen. Die Reaktionsdauer kann je nach Temperatur, der chemischen Natur der eingesetzten Monomere und dem angestrebten Vernetzungsgrad zwischen 0,1 und 24 Stunden liegen.

[0073] Bei Verwendung von monosubstituierten Monomeren der Struktureinheit I und/oder II kann vorzugsweise Vernetzung auftreten, da die Kondensationsreaktion in den beiden Ortho-Positionen und der Para-Position ablaufen kann. Nach Erreichen des gewünschten Polykondensationsgrads, der auch beispielsweise durch Messung der Viskosität der Reaktionsmischung bestimmt werden kann, wird die Reaktionsmischung abgekühlt.

[0074] Die Reaktionsmischung kann nach Abschluss der Kondensations- und Phosphatierungsreaktion einer thermischen Nachbehandlung bei einem pH-Wert zwischen 8 und 13 und einer Temperatur zwischen 60 und 130°C unterworfen werden. Durch die thermische Nachbehandlung, die vorteilhafterweise zwischen 5 Minuten und 5 Stunden dauert, ist es möglich, den Aldehydgehalt, insbesondere den Formaldehydgehalt, in der Reaktionslösung deutlich zu erniedrigen. Alternativ dazu kann man die Reaktionsmischung einer Vakuumbehandlung oder anderen an sich bekannten Methoden zur Reduzierung des (Form)aldehyd-Gehalts unterwerfen.

[0075] Um eine bessere Lagerstabilität und bessere Produkteigenschaften zu erhalten, ist es vorteilhaft, die Reaktionslösung mit basischen Verbindungen zu behandeln. Es ist deshalb als bevorzugt anzusehen, die Reaktionsmischung nach Abschluss der Reaktion mit einer basischen Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Kalziumverbindung umzusetzen. Hierbei haben sich Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid oder Kalziumhydroxid als besonders zweckmäßig erwiesen, wobei es als bevorzugt anzusehen ist, die Reaktionsmischung zu neutralisieren. Als Salze der phosphatierten Polykondensationsprodukte kommen aber auch andere Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Salze organischer Amine in Betracht.

[0076] Es können auch Mischsalze der phosphatierten Polykondensationsprodukte durch Umsetzung der Polykondensationsprodukte mit mindestens zwei basischen Verbindungen hergestellt werden.

[0077] Der eingesetzte Katalysator kann auch abgetrennt werden. Dies kann zweckmäßigerweise über das bei der Neutralisation gebildete Salz erfolgen. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator und Behandlung der Reaktionslösung mit Kalziumhydroxid kann das gebildete Kalziumsulfat beispielsweise einfach durch Filtrieren abgetrennt werden.

[0078] Des Weiteren kann das phosphatierte Polykondensationsprodukt durch Einstellung des pH-Werts der Reaktionslösung auf 1,0 bis 4,0, insbesondere 1,5 bis 2,0, aus der wässrigen Salzlösung durch Phasentrennung abgetrennt und isoliert werden. Das phosphatierte Polykondensationsprodukt kann dann in der gewünschten Menge Wasser aufgenommen werden. Zur Abtrennung des Katalysators kommen jedoch auch andere Methoden, die dem Fachmann bekannt sind, in Betracht, wie Dialyse, Ultrafiltration oder die Verwendung eines Ionenaustauschers.

[0079] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung zumindest teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt, welche ein viskositätserhöhendes Polymer aus der Gruppe der Po-

lysaccharidderivate und/oder (Co)polymere mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 500.000 g/mol, besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 g/mol, enthält, wobei die (Co)polymere Struktureinheiten enthalten, welche (vorzugsweise durch radikalische Polymerisation) von nichtionischen (Meth)acrylamidmonomer-Derivaten und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten abgeleitet sind. Das viskositätserhöhende Polymer kann zu Beginn, während des Verfahrens oder am Ende des Verfahrens zugegeben werden. So kann es beispielsweise zu der wässrigen Lösung des Kammpolymers, zu der Kalziumverbindung und/oder der Silikatverbindung gegeben werden. Das viskositätserhöhende Polymer kann auch während des Verfahrens der Herstellung einer Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung durch Umsetzung einer Kalziumverbindung, vorzugsweise eines Kalziumsalzes, ganz besonders bevorzugt eines wasserlöslichen Kalziumsalzes, mit einer siliziumdioxidhaltigen Komponente eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das viskositätserhöhende Polymer nach Abschluss der Reaktion (nach Abschluss der Zugabe der Reaktionspartner) zugegeben, damit eine Destabilisierung von Teilchen verhindert und die beste Stabilität beibehalten wird. Das viskositätserhöhende Mittel hat insofern eine stabilisierende Funktion, als Segregation (Aggregation und Sedimentation) von beispielsweise Kalziumsilikathydrat verhindert werden kann. Vorzugsweise werden die viskositätserhöhenden Mittel in einer Dosierung von 0,001 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Erhärtungsbeschleunigersuspension, eingesetzt. Das viskositätserhöhende Polymer sollte vorzugsweise so dosiert werden, dass sich eine plastische Viskosität der Erhärtungsbeschleunigersuspensionen von mehr als 80 mPa·s ergibt.

[0080] Als Polysaccharidderivate sind Celluloseether bevorzugt, beispielsweise Alkylcellulosen wie Methylzellulose, Ethylzellulose, Propylzellulose und Methylethylzellulose, Hydroxyalkylzellulosen wie Hydroxyethylzellulose (HEC), Hydroxypropylzellulose (HPC) und Hydroxyethylhydroxypropylzellulose, Alkylhydroxyalkylzellulosen wie Methylhydroxyethylzellulose (MHEC), Methylhydroxypropylzellulose (MHPC) und Propylhydroxypropylzellulose. Bevorzugt sind die Zelluloseetherderivate Methylzellulose (MC), Hydroxypropylzellulose (HPC), Hydroxyethylzellulose (HEC) und Ethylhydroxyethylzellulose (EHEC), und besonders bevorzugt sind Methylhydroxyethylzellulose (MHEC) und Methylhydroxypropylzellulose (MHPC). Die obigen Zelluloseetherderivate, die jeweils durch entsprechende Alkylierung und Alkoxylierung von Zellulose erhältlich sind, liegen vorzugsweise als nichtionische Strukturen vor, aber es wäre auch möglich, beispielsweise Carboxymethylzellulose (CMC) zu verwenden. Bevorzugt ist außerdem die Verwendung von nichtionischen Stärkeetherderivaten wie Hydroxypropylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylhydroxypropylstärke. Bevorzugt ist Hydroxypropylstärke. Bevorzugt sind auch mikrobiell hergestellte Polysaccharide wie Welan Gum und/oder Xanthane und natürlich vorkommende Polysaccharide wie Alginate, Carrageenane und Galactomannane. Diese können aus entsprechenden Naturprodukten durch extraktive Verfahren gewonnen werden, wie beispielsweise im Fall von Alginaten und Carrageenanen aus Algen, im Fall von Galactomannanen aus Johannesbrotbaumkernen.

[0081] Die viskositätserhöhenden (Co)polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 500.000 g/mol, besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 g/mol können (vorzugsweise durch radikalische Polymerisation) aus nichtionischen (Meth)acrylamidmonomer-Derivaten und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten hergestellt werden. Die jeweiligen Monomere können beispielsweise aus der Gruppe Acrylamid, vorzugsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und/oder N-tert.-Butylacrylamid und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten aus der Gruppe Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder den Salzen der genannten Säuren ausgewählt werden. Vorzugsweise enthält das viskositätserhöhende Mittel mehr als 50 mol-% und besonders bevorzugt mehr als 70 mol-% Struktureinheiten, die sich von nichtionischen (Meth)acrylamidmonomer-Derivaten und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten ableiten. Andere Struktureinheiten, die vorzugsweise in den Copolymeren enthalten sind, können sich beispielsweise von den Monomeren (Meth)acrylsäure, Estern von (Meth)acrylsäuren mit verzweigten oder unverzweigten C1- bis C10-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Styrol ableiten.

[0082] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem viskositätserhöhenden Polymer um ein Polysaccharidderivate aus der Gruppe Methylzellulose, Hydroxyethylzellulose (HEC), Hydroxypropylzellulose (HPC), Methylhydroxyethylzellulose (MHEC), Methylhydroxypropylzellulose (MHPC) und/oder (Co)polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 500.000 g/mol, besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 g/mol, wobei die (Co)polymere Struktureinheiten enthalten, die sich (vorzugsweise durch radikalische Polymerisation) von nichtionischen (Meth)acrylamidmonomer-Derivaten aus der Gruppe Acrylamid, vorzugsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und/oder N-tert.-Butylacrylamid und/oder

Sulfonsäuremonomer-Derivaten aus der Gruppe 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder den Salzen der genannten Säuren ableiten.

[0083] In der Gruppe der nichtionischen (Meth)acrylamidmonomer-Derivate sind Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid und/oder Methacrylamid bevorzugt, und Acrylamid ist ganz besonders bevorzugt. In der Gruppe der Sulfonsäuremonomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) und deren Salze bevorzugt. Die Viskositätserhöhenden Polymere können zu Beginn des Verfahrens oder zu jedem anderen Zeitpunkt zugegeben werden.

[0084] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung zumindest teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt, die Erhärtungsbeschleuniger aus der Gruppe der Alkanolamine, vorzugsweise Triisopropanolamin und/oder Tetrahydroxyethylethyldiamin (THEED), enthält. Vorzugsweise werden die Alkanolamine in einer Dosierung von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels, vorzugsweise Zement, verwendet. Bei Verwendung von Aminen, insbesondere Triisopropanolamin und Tetrahydroxyethylethyldiamin, könnten sie synergistische Effekte bezüglich der Frühfestigkeitsentwicklung von hydraulischen Bindemittelsystemen, insbesondere zementartigen Systemen, ergeben. Vorzugsweise wird das Amin nach Abschluss der Reaktion zugegeben.

[0085] In einer anderen Ausführungsform wird die Umsetzung zumindest teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt, die Erstarrungsverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Phosphorsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiaminotetra(methylenphosphon)säure, Diethylentriaminopenta(methylenphosphon)säure, jeweils einschließlich der jeweiligen Salze der Säuren, Pyrophosphate, Pentaborate, Metaborate und/oder Zucker (z. B. Glukose, Melassen) enthält. Der Vorteil der Zugabe von Erstarrungsverzögerern besteht darin, dass die offene Zeit gesteuert und insbesondere gegebenenfalls verlängert werden kann. Unter dem Begriff „offene Zeit“ versteht der Fachmann das Zeitintervall nach der Herstellung der hydraulischen Bindemittelmischung bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Fluidität als nicht mehr ausreichend betrachtet wird, um eine ordnungsgemäße Verarbeitbarkeit und die Platzierung der hydraulischen Bindemittelmischung zu gestatten. Die offene Zeit hängt von den spezifischen Anforderungen am Einsatzort und von der Anwendungsart ab. In der Regel wird von der Fertigbetonindustrie eine offene Zeit zwischen 30 und 45 Minuten gefordert und von der Transportbetonindustrie eine offene Zeit von etwa 90 Minuten. Vorzugsweise werden die Erstarrungsverzögerer in einer Dosierung von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels, vorzugsweise Zement, eingesetzt. Die Verzögerer können zu Beginn des Verfahrens oder zu einem beliebigen anderen Zeitpunkt zugegeben werden.

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die gemäß einer der obigen Ausführungsformen erhaltene Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung getrocknet, vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Die Trocknungsmethode unterliegt keinen besonderen Einschränkungen; eine weitere mögliche Trocknungsmethode ist beispielsweise die Verwendung eines Wirbelschichttrockners. Es ist allgemein bekannt, dass Wasser auch in geringen Mengen aufgrund von unerwünschten vorzeitigen Hydratationsprozessen für zahlreiche Bindemittel, insbesondere Zement, schädlich ist. Pulverprodukte mit ihrem typischerweise sehr niedrigen Wassergehalt sind im Vergleich zu wässrigen Systemen vorteilhaft, da sie in Zement und/oder andere Bindemittel wie Gips, Kalziumsulfat-Hemihydrat (Bassanit), wasserfreies Kalziumsulfat, Schlacken, vorzugsweise zerkleinerte granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfaluminatzement und/oder Kalziumaluminatzement eingemischt werden können.

[0087] Die Erfindung betrifft des Weiteren eine Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung, die nach dem obenbeschriebenen Verfahren erhältlich ist.

[0088] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung, vorzugsweise eine wässrige Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung, betroffen, die ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer und Kalziumsilikathydratteilchen mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 500 nm, vorzugsweise weniger als 300 nm und besonders bevorzugt weniger als 200 nm, enthält, wobei die Teilchengröße des Kalziumsilikathydrats durch analytische Ultrazentrifugation gemessen wird.

[0089] Vorzugsweise ist die Zusammensetzung frei von hydraulischen Bindemitteln, insbesondere frei von Zement. Kalziumsilikathydrat kann durch Röntgenbeugung (XRD) analysiert werden, da die Kalziumsilikathydratphase des Produkts durch typische Röntgenbeugungsreflexe (XRD-Reflexe) im Beugungsmuster gekennzeichnet ist. Je nach der gebildeten Kalziumsilikathydratphase variieren die Peaks gemäß Saito, F.; Mi, G.; Hanada, M.: Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, Solid State

Ionics, 1997, 101–103, S. 37–43. Typische Reflexe liegen bei d-Werten von 11–14 Å, 5,0–5,6 Å, 3,0–3,1 Å und 2,76–2,83 Å gemäß einer Mischung verschiedener Kalziumsilikathydratphasen wie Tobermorite und Xonotlit mit einer Kristallitgröße von weniger als 20 nm (bitte vergleichen mit dem Beispiel in [Fig. 1](#)).

[0090] [Fig. 1](#) zeigt das Röntgenbeugungsmuster (XRD) einer Probe von erfindungsgemäßigem Kalziumsilikathydrat, synthetisiert aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Mikrosilika in flüssiger Suspension mit dem Kammpolymer Melflux® 267L und dem phosphatierten Polykondensationsprodukt P1 (bitte vergleichen mit Tabelle 1 bezüglich der Struktur von P1) durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle über einen Zeitraum von 80 Minuten (Beschl. M3 von Tabelle 3). Die gemessene Kurve (**2**) wird mit einer aus der Struktur von Tobermorit (ICSD:100405) berechneten Kurve (**1**) verglichen und zeigt Ähnlichkeit zwischen Tobermorit und der synthetisierten Kalziumsilikathydratprobe. Die Berechnung erfolgte durch Rietveld-Verfeinerung mit der Software Topas 4.2 (Bruker).

[0091] [Fig. 1](#): Vergleich der Beugungsmuster von Tobermorit (berechnet **1**) und einer vermessenen Beschleunigerzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung (**2**).

[0092] Vorzugsweise erfolgt die Messung des Teilchendurchmessers bei einer Temperatur von 25°C auf der analytischen Ultrazentrifuge Beckman Model Optima XLI von Beckman Coulter GmbH. Die Analysenmethode der Ultrazentrifugation wurde gewählt, da Methoden wie Lichtstreuung für die besonders kleinen Teilchen der vorliegenden Erfindung (insbesondere für Durchmesser unter etwa 100 nm) ungeeignet sind.

[0093] Gemäß der Beschreibung in H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles', in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), S. 67–88, wird die Teilchengrößenverteilung durch analytische Ultrazentrifugation wie im folgenden Kapitel beschrieben gemessen. Für die Messung wird die im Handel erhältliche analytische Ultrazentrifuge „Beckman Model Optima XLI“ von Beckman Coulter GmbH, 47807 Krefeld verwendet.

[0094] Die Proben werden mit Wasser auf eine geeignete Konzentration verdünnt. Diese Konzentration liegt typischerweise zwischen 1 und 40 g/l Feststoffgehalt der Probe (die Proben in [Fig. 2](#) wurden auf eine Konzentration von 30 g/l verdünnt). Vorzugsweise wird eine verhältnismäßig hohe Verdünnung gewählt. Die zu wählende Konzentration wird vorzugsweise auf den Gehalt der Kalziumsilikathydratteilchen in der zu analysierenden Probe abgestimmt. Der geeignete Bereich kann vom Fachmann leicht ermittelt werden und wird insbesondere durch die Faktoren Transparenz der Probe und die Messempfindlichkeit bestimmt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Ultrazentrifuge wird typischerweise im Bereich von 2.000 bis 20.000 Umdrehungen pro Minute gewählt (in den Beispielen von [Fig. 2](#) betrug die Rotationsgeschwindigkeit 10.000 Umdrehungen pro Minute). Die Rotationsgeschwindigkeit kann den Bedürfnissen der spezifischen Probe entsprechend gewählt werden; bei Beteiligung von verhältnismäßig kleinen Teilchen wird vorzugsweise eine höhere Geschwindigkeit der Ultrazentrifuge gewählt und umgekehrt. Die Sedimentationsrate s der Kalziumsilikathydratteilchen wird durch Interferenzoptik bei 25°C gemessen und mit Hilfe einer geeigneten Evaluierungssoftware, beispielsweise Sedfit (<http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm>) aus den Interferenzdaten extrahiert.

[0095] Gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung

$$d = \sqrt{\frac{18\eta s}{\Delta\rho}}$$

kann der Durchmesser der Teilchen d mit der gemessenen Sedimentationsrate s berechnet werden.

[0096] η ist die dynamische Viskosität des Mediums und wurde bei 25°C mit einem Brookfield-LVDV-I-Viscosimeter bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 Umdrehungen pro Minute mit der Spindelnummer 1 gemessen. s ist die Sedimentationsrate der Teilchen.

[0097] $\Delta\rho$ ist die Dichtedifferenz bei 25°C zwischen den Kalziumsilikathydratteilchen und dem Medium. Die Dichte der Kalziumsilikathydratteilchen wird gemäß einem Vergleich mit Literaturdaten auf 2,1 g/cm³ geschätzt. Die Dichte des Mediums wird auf 1 g/cm³ (für eine verdünnte wässrige Lösung) geschätzt. Der Einfluss von $\Delta\rho$ auf die Absolutwerte des Teilchendurchmessers d soll klein sein, so dass auch der Einfluss der Abschätzung von $\Delta\rho$ klein ist.

[0098] [Fig. 2](#): Teilchengrößenverteilung eines Kalziumsilikathydrats, synthetisiert gemäß der vorliegenden Erfindung (**1**) und gemäß dem Stand der Technik (**2**)

[0099] Dabei wurden die folgenden Messbedingungen verwendet: 30 g/l Feststoffgehalt von Beschl. 5, was einem Aktivfeststoffgehalt von etwa 10 g/l entspricht), Rotationsgeschwindigkeit der Ultrazentrifuge 10.000 U/min, Messtemperatur 25°C, die Dichte von Kalziumsilikathydrat wurde auf 2,1 g/cm³ geschätzt, und die Dichte des Mediums wurde auf 1 g/cm³ (für ein verdünntes wässriges System) geschätzt. Die dynamische Viskosität der verdünnten Lösung betrug 8,9·10⁻⁴ Pa·s bei 25°C, was einem verdünnten wässrigen System entspricht.

[0100] [Fig. 2](#) zeigt die Größenverteilung (massengewichtetes Signal (g(D)) von Kalziumsilikathydratteilchen als Funktion des Durchmessers der Teilchen (unter der Annahme, dass die Teilchen kugelförmig sind. Durch die erfindungsgemäße Synthese (in Gegenwart eines Kamm polymers synthetisierte Kalziumsilikathydratteilchen (hier Beschl. 5 von Tabelle 2)) ist es möglich, eine Teilchengröße unter 500 nm und vorzugsweise unter 300 nm und 200 nm zu erreichen. Bei der Messung wurden keine Teilchen mit einem Durchmesser von mehr als etwa 130 nm gefunden. Das Integral im Bereich von 0 bis 150 nm entspricht 100%. Als Vergleich zeigen die Kalziumsilikathydratteilchen des Standes der Technik (Beschl. 29 in Tabelle 2) keine nachweisbaren Teilchen in diesem Bereich. Die nachgewiesenen Teilchen waren größer als 1000 nm.

[0101] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung

- i) 0,1 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Kalziumsilikathydrat,
- ii) 0,001 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kamm polymer,
- iii) 24 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-% Wasser.

[0102] Typischerweise handelt es sich bei dem Kalziumsilikathydrat in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, um Foshagit, Hillebrandit, Xonotlit, Nekoit, Clinotobermorit, 9 Å-Tobermorit (Riversiderit), 11 Å-Tobermorit, 14 Å-Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Kalziumchondroit, Afwillit, $\alpha - C_2SH$, Dellait, Jaffeit, Rosenhahnit, Kallalait und/oder Suolunit.

[0103] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kalziumsilikathydrat in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, um Xonotlit, 9 Å – Tobermorit (Riversiderit), 11 Å-Tobermorit, 14 Å-Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Afwillit und/oder Jaffeit.

[0104] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Molverhältnis von Kalzium zu Silizium in dem Kalziumsilikathydrat in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, 0,6 bis 2, vorzugsweise 1,1 bis 1,8.

[0105] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Molverhältnis von Kalzium zu Wasser im Kalziumsilikathydrat 0,6 bis 6, vorzugsweise 0,6 bis 2 und besonders bevorzugt 0,8 bis 2. Diese Bereiche ähneln denjenigen, die beispielsweise in Kalziumsilikathydratphasen, die durch Hydratation von Zement gebildet werden, gefunden werden. Vorteilhaft ist eine gute Beschleunigungswirkung für hydraulische Bindemittel.

[0106] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kamm polymer in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, als Copolymer vor, welches an der Hauptkette Etherfunktionen und Säurefunktionen tragende Seitenketten aufweist.

[0107] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende Kamm polymer in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, als Copolymer vor, welches durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von Säuremonomer, vorzugsweise Karbonsäuremonomer, und Polyethermakromonomer hergestellt werden kann, so dass insgesamt mindestens 45 mol-%, vorzugsweise mindestens 80 mol-%, aller Struktureinheiten des Copolymers durch Einpolymerisation von Säuremonomer, vorzugsweise Karbonsäuremonomer, und Polyethermakromonomer erzeugt werden.

[0108] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine Zusammensetzung, vorzugsweise eine wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, betroffen, in der eine Struktureinheit im Copolymer durch Einpolymerisation des Säuremonomers hergestellt wird, wobei die Struktureinheit den allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) entspricht. Die allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) wurden im obenstehen-

den Text ausführlich beschrieben und werden hier zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen nicht wiederholt. Die Formeln sind als hier im Detail eingeschoben zu erachten.

[0109] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine Zusammensetzung, vorzugsweise eine wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, betroffen, in der eine Struktureinheit im Copolymer durch Einpolymerisation des Polyethermakromonomers hergestellt wird, wobei die Struktureinheit den allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) entspricht.

[0110] Bei dem Polyethermakromonomer kann es sich auch um eine Struktureinheit gemäß der allgemeinen Formel (II d) handeln. Die allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) sowie (II d) wurden im obenstehenden Text ausführlich beschrieben und werden zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen nicht wiederholt. Diese Formeln sind als hier im Detail eingeschoben zu erachten.

[0111] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung, vorzugsweise die wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, Polykondensationsprodukte, wobei die Polykondensationsprodukte

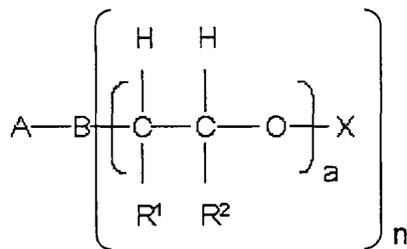
(I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem eine Polyetherseitenkette, vorzugsweise eine Polyalkylenglykoseitenkette, besonders bevorzugt eine Polyethylenglykoseitenkette, enthaltenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest, und

(II) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem mindestens eine Phosphorsäureestergruppe und/oder deren Salz enthaltenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

enthalten.

[0112] Typischerweise werden die Struktureinheiten (I) und (II) des Polykondensationsprodukts durch die folgenden allgemeinen Formeln repräsentiert:

(I)



mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

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

mit

n gleich 2, falls B gleich N, und n gleich 1, falls B gleich NH oder O

mit

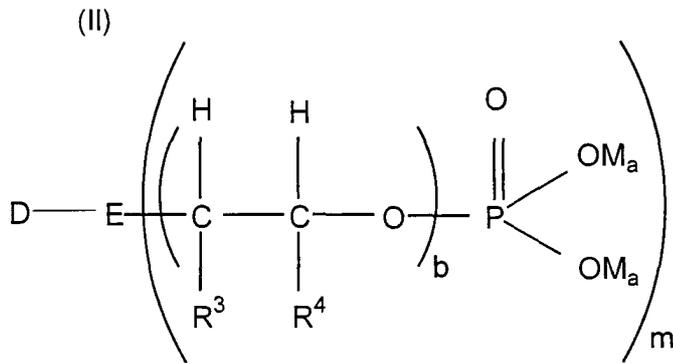
R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

mit

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H, vorzugsweise H



mit

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

mit

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

mit

m gleich 2, falls E gleich N, und m gleich 1, falls E gleich NH oder O

mit

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁-bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

mit

b gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit

M unabhängig voneinander ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, Ammoniumion, organisches Ammoniumion und/oder H

a gleich 1 oder im Fall eines Erdalkalimetallions gleich ½.

[0113] Typischerweise beträgt das Molverhältnis der Struktureinheiten (I):(II) 1:10 bis 10:1 und vorzugsweise 1:8 bis 1:1.

[0114] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Polykondensationsprodukt eine weitere Struktureinheit (III), die durch die folgende Formel repräsentiert wird



mit

Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden und repräsentiert durch (I), (II) oder weitere Bestandteile des Polykondensationsprodukts

mit

R⁵ gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH₃, COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

R⁶ gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH₃, COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

[0115] Typischerweise sind R⁵ und R⁶ in Struktureinheit (III) unabhängig voneinander gleich oder verschieden und werden durch H, COOH und/oder Methyl, vorzugsweise H, repräsentiert.

[0116] Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis der Struktureinheiten [(I) + (II)]:(III) im Polykondensationsprodukt 1:0,8 bis 3.

[0117] Vorzugsweise enthält die Erhärtungsbeschleunigersuspension ein viskositätserhöhendes Polymer aus der Gruppe der Polysaccharidderivate und/oder (Co)polymere mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 500.000 g/mol und besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 g/mol, wobei die (Co)polymere Struktureinheiten enthalten, welche sich (vorzugsweise durch radikalische Polymerisation) von nichtionischen

(Meth)acrylamidmonomer-Derivaten und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten ableiten. Vorzugsweise werden die Viskositätserhöhenden Mittel in einer Dosierung von 0,001 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Erhärtungsbeschleunigersuspension, eingesetzt. Das viskositätserhöhende Polymer sollte vorzugsweise so dosiert werden, dass sich eine plastische Viskosität der Erhärtungsbeschleunigersuspension von mehr als 80 mPa·s ergibt. Einzelheiten der viskositätserhöhenden Polymere sind in im vorstehenden Text (in der Beschreibung des Verfahrens) angegeben, worauf hiermit Bezug genommen wird.

[0118] Es ist besonders vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleuniger in Kombination mit Zementen mit einem relativ hohen Gehalt an löslichen Sulfaten (0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Zement) einzusetzen. Derartige Zemente sind im Handel erhältlich oder können mit dem wasserlöslichen Sulfatsalz versetzt werden. Der Zement ist vorzugsweise reich an wasserfreien Aluminatphasen. Vorzugsweise wird das wasserlösliche Sulfat aus Natrium- und/oder Kaliumsulfat ausgewählt. Die Kombination der löslichen Sulfate und erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleuniger führt zu einer synergistischen Erhärtungsbeschleunigungswirkung von Zement.

[0119] Die Zusammensetzung, vorzugsweise die wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, enthält vorzugsweise Erhärtungsbeschleuniger aus der Gruppe der Alkanolamine, vorzugsweise Triisopropanolamin und/oder Tetrahydroxyethylethylendiamin (THEED). Vorzugsweise werden die Alkanolamine in einer Dosierung von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels, vorzugsweise Zement, eingesetzt. Bei Verwendung von Aminen, insbesondere Triisopropanolamin und Tetrahydroxyethylethylendiamin, können synergistische Effekte bezüglich der Frühfestigkeitsentwicklung von hydraulischen Bindemittelsystemen, insbesondere zementartigen Systemen, gefunden werden.

[0120] Die Zusammensetzung, vorzugsweise die wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, enthält vorzugsweise Erstarrungsverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Phosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiaminotetra(methylenphosphon)säure, Diethylentriaminopenta(methylenphosphon)säure, jeweils einschließlich der jeweiligen Salze der Säuren, Pyrophosphate, Pentaborate, Metaborate und/oder Zucker (z. B. Glukose, Melassen). Der Vorteil der Zugabe von Erstarrungsverzögerern besteht darin, dass die offene Zeit gesteuert und insbesondere gegebenenfalls verlängert werden kann. Vorzugsweise werden die Erstarrungsverzögerer in einer Dosierung von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels, vorzugsweise Zement, eingesetzt.

[0121] Die Zusammensetzungen, vorzugsweise die wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspensionen, können auch Formulierungskomponenten enthalten, die typischerweise auf dem Gebiet der Bauchemikalien verwendet werden, vorzugsweise Entschäumer, Luftporenbildner, Verzögerer, schwindungsverringernde Mittel, redispergierbare Pulver, andere Erhärtungsbeschleuniger, Frostschutzmittel und/oder Antiausblühmittel.

[0122] Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, vorzugsweise eine Erhärtungsbeschleunigersuspension, die in Pulverform vorliegt. Das Pulverprodukt ist aus dem wässrigen Produkt beispielsweise durch Sprühtrocknen oder Trocknen in einem Wirbelschichttrockner erhältlich.

[0123] Die Erfindung umfasst die Verwendung einer gemäß einem der erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung oder einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, vorzugsweise einer wässrigen Erhärtungsbeschleunigersuspension, in Baustoffmischungen, enthaltend Zement, Gips, Anhydrit, Schlacke, vorzugsweise zerkleinerte granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfoaluminatzement und/oder Kalziumaluminatzement, vorzugsweise in Baustoffmischungen, die überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel enthalten. Gips umfasst in diesem Zusammenhang alle möglichen Kalziumsulfatträger mit verschiedenen Mengen an Kristallwassermolekülen, wie beispielsweise auch Kalziumsulfat-Hemihydrat

[0124] Die Erfindung umfasst die Verwendung einer erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung zur Verringerung der Permeabilität, vorzugsweise der Wassereindringtiefe gemäß DIN EN 12390-8. erhärteter Baustoffmischungen hinsichtlich wässriger Flüssigkeiten, wobei die Baustoffmischungen Zement, Gips, Anhydrit, Schlacke, vorzugsweise zerkleinerte granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfoaluminatzement und/oder Kalziumaluminatzement enthalten, wobei die Baustoffmischungen überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel enthalten.

[0125] Die Permeabilität von Baustoffen hinsichtlich Wasser und wässrigen Flüssigkeiten ist ein Parameter,

der einen wichtigen Einfluss auf die Beständigkeit von Zement hat. Schäden an Betonkonstruktionen sind beispielsweise in sehr hohem Maße auf die Einwanderung von Wasser aus der Umgebung zurückzuführen. Der Begriff „wässrige Flüssigkeiten“ bedeutet in diesem Zusammenhang Wasser, das aggressive Substanzen wie Salze (z. B. Chloridionen, Sulfationen ...) enthalten kann. Für Baustoffmischungen ist es entscheidend, dass das Eindringen von Wasser verringert werden kann, um eine höhere Beständigkeit zu erhalten.

[0126] Die Messung der Wassereindringtiefe ist ein guter Indikator dafür, wie ein zementartiges Material Schäden aus der Umgebung, beispielsweise Auslaugung, Verwitterung oder Sulfatangriff, widerstehen kann. Der Test zeigt, inwieweit ein Material gegenüber dem Eindringen aggressiver wässriger Mittel undurchlässig sein kann. Eine Abnahme der Wassereindringtiefe liefert demzufolge Informationen über die Beständigkeit des Betons. Eine lange Beständigkeit ist eine sehr wichtige Eigenschaft, die von Betonherstellern und Bauunternehmern gefordert wird. Die in den experimentellen Tests mit den erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen gefundene verringerte Wassereindringtiefe war sehr überraschend. Es wird angenommen, dass der positive Effekt der Beschleuniger auf diese Materialeigenschaft auf verschiedene Strukturen der Hydratationsprodukte im Beton, die die Porosität des Betons verringern, zurückzuführen ist.

[0127] Die Erfindung betrifft auch Baustoffmischungen, die eine Zusammensetzung, vorzugsweise eine wässrige Erhärtungsbeschleunigersuspension, gemäß der vorliegenden Erfindung und Zement, Gips, Anhydrit, Schlacke, vorzugsweise zerkleinerte granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Puzzolane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfatzeement und/oder Kalziumaluminatzeement enthalten. Vorzugsweise enthalten die Baustoffmischungen überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel. Die Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung ist in der Baustoffmischung vorzugsweise in einer Dosierung von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Klinkergewicht, enthalten.

[0128] Zur Illustration kann der Begriff Baustoffmischungen Mischungen in trockener oder wässriger Form und im gehärteten oder plastischen Zustand bedeuten. Trockene Baustoffmischungen können beispielsweise Mischungen der genannten Bindemittel, vorzugsweise Zement, und der erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzungen (vorzugsweise in Pulverform) sein. Mischungen in wässriger Form, in der Regel in Form von Aufschlämmungen, Pasten, Frischmörtel oder Frischbeton, werden durch Zugabe von Wasser zu der Bindemittelkomponente bzw. den Bindemittelkomponenten und der Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung hergestellt; sie gehen dann vom plastischen in den gehärteten Zustand über.

Beispiele

[0129] Herstellung von phosphatierten Polykondensationsprodukten (allgemeine Verfahrensweise) Ein mit Heizung und Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit einer Verbindung gemäß Struktureinheit (I), beispielsweise Polyethylenglykolmonophenylether (im Folgenden als PhPEG bezeichnet), einer Verbindung gemäß Struktureinheit (II), beispielsweise Polyethylenglykolmonophenyletherphosphat oder Phenoxyethanolphosphat (im Folgenden als „Phosphat“ bezeichnet) und einer Ketonverbindung (IIIa), beispielsweise Formaldehyd (es kann Paraformaldehyd sowie wässriges Formaldehyd oder Trioxan verwendet werden) befüllt. Die Reaktionsmischung wird auf Temperaturen erhitzt, die in der Regel zwischen 90°C und 120°C liegen, wonach die Polykondensation durch Zugabe des sauren Katalysators (typischerweise Schwefelsäure oder Methansulfonsäure) gestartet wird. Die Reaktionsmischung wird typischerweise 1 bis 6 Stunden gerührt, bis der gewünschte Molekulargewichtsbereich erreicht ist. Dann wird das Polykondensationsprodukt mit Wasser verdünnt und neutralisiert, was eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25–80 Gew.-% ergibt.

[0130] Einzelheiten des Verfahrens und die jeweiligen Monomere gemäß der allgemeinen Verfahrensweise sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In der Tabelle „Phosphat“ bedeutet Typ A Phenoxyethanolphosphat, B Polyethylenglykolmonophenyletherphosphat mit durchschnittlich 4 bis 5 Ethylenglykoleinheiten und C Polyethylenglykolmonophenyletherphosphat mit durchschnittlich 3 bis 4 Ethylenglykoleinheiten. Die Formaldehydquelle F ist eine 30,5%ige wässrige Lösung von Formaldehyd, P ist Paraformaldehyd und T Trioxan. Die Säure Typ S ist Schwefelsäure, und M ist Methansulfonsäure.

Tabelle 1: Polymerzusammensetzung phosphatierter Polykondensationsprodukte

Beispiel	PhPEG Mn [g/mol] [g]	„Phosphat“-Typ p dgl	CH ₂ O-Q uelle [g]	Säure-Typ [g]	Reaktionstemp. [°C]	Reaktionszeit [min]	Feststoffgehalt [%]	Molekulargewicht M _w [g/mol]
P1	5000 800	B 140	PF 58	S 32	110	300	47,2	34200
P2	3500 175	B 36,8	PF 6,3	M 14	100	360	43,4	27680

Herstellung von Beschleunigerzusammensetzung (Umsetzung von Kalziumverbindung und Silikatverbindung)

[0131] Tabelle 2 zeigt die Einzelheiten verschiedener Rezepturen und Synthesebedingungen, die für jede Beschleunigerzusammensetzung verwendet wurden. Zur Herstellung der Beschleunigerzusammensetzungen kann man mit zwei Lösungen arbeiten. In diesem Fall werden die jeweiligen Reaktionspartner (Lösung 1 enthält die Silikatverbindung, und Lösung 2 enthält die Kalziumverbindung, und mindestens eine der Lösungen 1 oder 2 enthält das (Kamm)polymer bzw. die (Kamm)polymere) zusammengemischt. Alternativ dazu kann eine dritte Lösung verwendet werden (Lösung 3 enthält Polymere, insbesondere sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymere, gegebenenfalls auch in Kombination mit einem phosphatierten Polykondensationsprodukt). Man kann das Polymer bzw. die Polymere auch gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsprozentanteilen auf die Lösungen 1, 2 und 3 verteilen. Diese Lösungen werden vor dem Start der Reaktion durch Lösen der wasserlöslichen Salze und Mischen von Polymeren in Wasser bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung hergestellt. Die Reaktion wird durch Zufuhr der jeweiligen Lösungen gemäß den Angaben zur Mischverfahrensweise in Tabelle 2 bei einer bestimmten Zugaberate unter mechanischem Rühren gestartet. Die Rührgeschwindigkeit bzw. die Rührgeschwindigkeiten und die Temperatur werden während der gesamten Synthese gesteuert. Nach der Zugabe der Reaktionspartner wird die Suspension noch 30 Minuten gemischt und danach gesammelt und aufbewahrt. Nach Abschluss der Synthese werden die Mengen zum Erhalt von etwa 1 kg Suspension eingestellt.

[0132] Die Messung des Feststoffgehalts der Suspension erfolgt durch Trocknen von 3 g +/- 0,1 g der Suspension in einem Porzellantiegel über einen Zeitraum von 24 Stunden in einem Ofen bei 60°C.

[0133] Der Aktivfeststoffgehalt wird anhand der folgenden Methode berechnet. Es wird davon ausgegangen, dass der Aktivgehalt dem Gesamtfeststoffgewicht (gegeben durch den gemessenen Feststoffgehalt) minus dem organischen Teil minus den Natriumionen und minus den Nitrationen entspricht. Der organische Teil und die Natrium- und Nitrationen werden einfach aus den Synthesen geschlossen.

[0134] Das Kammpolymer Glenium® ACE30 ist ein handelsüblicher Polycarboxylatether (erhältlich von BASF Italia S. p. A.) auf Basis der Monomere Maleinsäure, Acrylsäure, Vinyloxybutylpolyethylenglykol-5800 (M_w = 40.000 g/mol (gemessen durch G. P. C); der Feststoffgehalt der Probe beträgt 45 Gew.-%). Das Kammpolymer PRC15 ist ein Polycarboxylatether (M_w = 73.000 g/mol, gemessen durch G. P. C; der Feststoffgehalt beträgt 40 Gew.-%) auf der Basis der Monomere Maleinsäure, Acrylsäure und Vinyloxybutylpolyethylenglykol-12.000. Das Kammpolymer Sokalan® 5009X ist ein Polycarboxylatether (erhältlich von BASF SE) auf der Basis der Monomere Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol-5000-methacrylat (M_w = 40.000 g/mol (gemessen durch G. P. C); der Feststoffgehalt beträgt 30 Gew.-%). Optima 200® ist ein Kammpolymer, das von der Firma Chryso vertrieben wird. (M_w = 25.000 g/mol (gemessen durch G. P. C); der Feststoffgehalt beträgt 21,5 Gew.-%). In den Tabellen sind die Mengen der Kamm-Fließmittel und der phosphatierten Polykondensationsprodukte stets in g der gesamten Lösung ausgedrückt.

[0135] DF93 ist ein handelsüblicher Entschäumer (erhältlich von BASF Construction Polymers GmbH). Die bei den Synthesen verwendeten Mengen an DF93 sind als Gewicht von getrocknetem Feststoff angegeben.

[0136] Was die Beschleunigerzusammensetzung anbetrifft, so werden nach der Zugabe von Kalziumnitrat und Natriumsilikat 41, 2 g VM1 als Pulver sehr langsam zugegeben. Der Viskositätsmodifikator VM1 ist ein Copolymer (M_w = 500.000 g/mol) aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und N,N-Dimethylacrylamid mit einem Molverhältnis von 1. Nach der Zugabe von VM1 wurde die Suspension 12 Stunden gerührt.

Synthese von Vergleichsbeispielen

[0137] Die Beschleunigerzusammensetzungen 28, 29 und 30 werden hier als Vergleichsbeispiele synthetisiert und erhalten kein Kammpolymer und keine anderen organischen Additive. Bei den erhaltenen Niederschlägen handelt es sich um polymerfreie Kalziumsilikathydrate. Was den Beschleuniger 30 angeht, so wird die Suspension nach der wässrigen Synthese bei einem Druck von 8 bar Stickstoffgas und mit einem Filter mit 0,1-Mikrometer-Poren filtriert. Dann wird ein feuchtes Produkt erhalten und mit 1 Liter gesättigter Kalziumhydroxidlösung gewaschen, immer unter Filtration. Nach der Filtration wird das Produkt gesammelt und noch 24 Stunden bei 60°C im Ofen getrocknet. Nach diesem Trocknungsschritt wird das Pulver schließlich in einem Mörser mit einem Pistill manuell zerstoßen. Bei dem Beschleuniger 30 handelt es sich um ein polymerfreies Kalziumsilikathydratpulver.

Tabelle 2: Herstellung von Beschleunigerproben

ID	Menge und Art verwendeter Polymere	Zusammensetzung von Lösung 1	Zusammensetzung von Lösung 2	Zusammensetzung von Lösung 3	Mischverfahrensweise mit Zufuhraten	T °C	Rührere - schwindigkeit (U/min)	Gesamt- feststoff- gehalt
Beschl. 1	11,06g Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5g Wasser + Polymer	6,68g CaCl ₂ + 0,289g MgCl ₂ + 25g Wasser	2 in 1 mit 750ml/Stunde	20°	200	1,89%		
Beschl. 2	11,06g Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5g Wasser	7,03g CaCl ₂ + 25g Wasser + Polymer	2 in 1 mit 750ml/Stunde	20°	200	1,80%		
Beschl. 3	21,4g Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 100g Wasser	22,28g CaCl ₂ + 891,8g Wasser + Polymer	1 in 2 mit 750ml/Stunde	20°	200	3,93%		
Beschl. 4	11,06g Na ₂ SiO ₃ 5 H ₂ O + 970,5g Wasser + Polymer	6,68g CaCl ₂ + 0,463g AlCl ₃ + 25g Wasser	2 in 1 mit 750ml/Stunde	20°	200	1,98%		
Beschl. 5	53,84g Glentium ACE30 + 30,3g EPPR2	11,3g Ca(NO ₃) ₂ + 108,1g Wasser	2 in 3 mit 45ml/Stunde	20°	300	21,50%		
Beschl. 6	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde	20°	300	9,90%		
Beschl. 7	13,04g Glentium ACE30	12,8g CaSO ₄ · 2 H ₂ O + 933,5g Wasser + Polymer	1 in 2 mit 69,6ml/Stunde	20°	300	2,40%		
Beschl. 8	10,88g Glentium ACE30	12,8g H ₂ (COO) ₂ Ca ₂ + 938,38 Wasser + Polymer	1 in 2 mit 70,2ml/Stunde	20°	300	2,20%		
Beschl. 9	13,04g Glentium ACE30	12,8g H ₂ (COO) ₂ Ca ₂ + 938,38 Wasser + Polymer	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde	2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	2,40%		
Beschl. 10	30,3g Glentium ACE30 + 5,26g EPPR2	49,77g Ca(NO ₃) ₂ + 11,06g Wasser	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde	2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	2,40%		
Beschl. 11	30,36g Glentium ACE30 + 5,26g EPPR2	49,77g Ca(NO ₃) ₂ + 84,49g Wasser	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde	2 in 3 mit 81ml/Stunde	20°	9,50%		
Beschl. 12	30,36g Glentium ACE30 + 5,26g EPPR2	49,77g Ca(NO ₃) ₂ + 136,75g Wasser	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde	2 in 3 mit 121,2ml/Stunde	20°	9,50%		
Beschl. 13	30,36g Glentium ACE30 + 5,26g EPPR2	49,77g Ca(NO ₃) ₂ + 66,85g Wasser	1 in 3 mit 145,8ml/Stunde	2 in 3 mit 60,6ml/Stunde	20°	9,50%		
Beschl. 14	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,77g Ca(NO ₃) ₂ + 66,85g Wasser	1 in 3 mit 243ml/Stunde	2 in 3 mit 60,6ml/Stunde	20°	9,50%		
Beschl. 15	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser + 10% EPPR2	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde	2 in 3 mit 51,6ml/Stunde	20°	9,80%		
Beschl. 16	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser + 10% Polymere	1 in 3 mit 107,1ml/Stunde	2 in 3 mit 51ml/Stunde	20°	9,40%		
Beschl. 17	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser + 50% Polymere	1 in 3 mit 117,8ml/Stunde	2 in 3 mit 51ml/Stunde	20°	9,20%		
Beschl. 18	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser + 10% Polymere	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde	2 in 3 mit 53,2ml/Stunde	20°	9,60%		
Beschl. 19	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser	1 in 3 mit 105,9ml/Stunde	2 in 3 mit 51ml/Stunde	20°	9,60%		
Beschl. 20	30,3g Glentium ACE30 + 10,5g EPPR2	49,65g Ca(NO ₃) ₂ + 45,76g Wasser	1 in 3 mit 104,5ml/Stunde	2 in 3 mit 51ml/Stunde	20°	9,40%		

ID	Menge und Art verwendeter Polymere	Zusammensetzung von Lösung 1	Zusammensetzung von Lösung 2	Zusammensetzung von Lösung 3	Mischverfahrensweise mit Zufuhrarten	1°C	Rühgeschwindigkeit (U/min)	Gesamtfeststoffgehalt
Beschl. 21	13,03 g Sokalan 5009	10,66g Na2SiO3. 5 H2O + 30,03g Wasser	12,01g Ca(NO3)2 + 11,07g Wasser	Polymer + 922,72g Wasser	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde 2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	300	2,50%
Beschl. 22	68,79g Glenium ACE30+ 27,77g EPPR2	106,99g Na2SiO3. 5 H2O + 301,05g Wasser	133,79g Ca(NO3)2 + 123,30g Wasser	Polymer + 233,16 Wasser	soloförige Zugabe soloförige Zugabe	20°	300	25,90%
Beschl. 23	15,68g EPPR2 + 0,96g DF93	10,84g Na2SiO3. 5 H2O + 29,98g Wasser	11,99g Ca(NO3)2 + 11,05g Wasser	Polymer + 920,2g Wasser	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde 2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	300	27,90%
Beschl. 24	27,22g Optima 200	10,66g Na2SiO3. 5 H2O + 29,98g Wasser	11,99g Ca(NO3)2 + 11,04g Wasser	Polymer + 908,7g Wasser	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde 2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	300	2,70%
Beschl. 25	53,84g Glenium ACE30+ 20,64g EPPR2	93,73g Na2SiO3. 5 H2O + 263,32g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 153,25g Wasser	Polymer + 297,92g Wasser	1 in 3 mit 91,8ml/Stunde 2 in 3 mit 53,4ml/Stunde	20°	300	21,50%
Beschl. 26	53,84g Glenium ACE30+ 20,64g EPPR2	93,73g Na2SiO3. 5 H2O + 263,32g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 153,25g Wasser	Polymer + 297,92g Wasser	1 in 3 mit 91,8ml/Stunde 2 in 3 mit 53,4ml/Stunde	15°	300	21,60%
Beschl. 27	53,84g Glenium ACE30+ 20,64g EPPR2	93,73g Na2SiO3. 5 H2O + 263,32g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 153,25g Wasser	Polymer + 297,92g Wasser	1 in 3 mit 91,8ml/Stunde 2 in 3 mit 53,4ml/Stunde	1°	300	21,50%
Beschl. 28	Kein Polymer	39,71g Na2SiO3. 5 H2O + 111,6g Wasser	49,65g Ca(NO3)2 + 45,76g Wasser	732,4g Wasser	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde 2 in 3 mit 51,9ml/Stunde	20°	300	7,90%
Beschl. 29	Kein Polymer	93,72g Na2SiO3. 5 H2O + 263,3g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 108,11g Wasser	380,2g Wasser	1 in 3 mit 45,ml/Stunde 2 in 3 mit 91,8ml/Stunde	20°	300	18,90%
Beschl. 30	Kein Polymer	39,71g Na2SiO3. 5 H2O + 111,6g Wasser	49,65g Ca(NO3)2 + 45,76g Wasser	732,4g Wasser	1 in 3 mit 103,8ml/Stunde 2 in 3 mit 51,9ml/Stunde	20°	300	100%
Beschl. 31	28,76g Glenium ACE30+ 10,25g EPPR2	52,01g Na2SiO3. 5 H2O + 135,33g Wasser	58,59g CaCl2 + 90,38g Wasser	Polymer + 623,6g Wasser	1 in 3 mit 91,14ml/Stunde 2 in 3 mit 69,4ml/Stunde	20°	200	9,25%
Beschl. 32	29,66g Glenium ACE30+ 12,39g EPPR2	63,28g Na2SiO3. 5 H2O + 164,63g Wasser	71,35g CaCl2 + 110,03g Wasser	Polymer + 541,9g Wasser	1 in 3 mit 79,2ml/Stunde 2 in 3 mit 54,8ml/Stunde	20°	200	11,30%
Beschl. 33	35,89g Glenium ACE30+ 14,68g EPPR2	74,29g Na2SiO3. 5 H2O + 193,29g Wasser	83,69g CaCl2 + 129,06g Wasser	Polymer + 469,1g Wasser	1 in 3 mit 90,8ml/Stunde 2 in 3 mit 67,8ml/Stunde	20°	200	13,86%
Beschl. 34	37,67g Glenium ACE30+ 18,49g EPPR2	74,07g Na2SiO3. 5 H2O + 192,72g Wasser	83,43g CaCl2 + 128,676g Wasser	Polymer + 463,86g Wasser	1 in 3 mit 90,8ml/Stunde 2 in 3 mit 67,8ml/Stunde	20°	200	13,20%
Beschl. 35	53,84g Glenium ACE30+ 20,64g EPPR2+ 1,32g DF93	93,72g Na2SiO3. 5 H2O + 263,3g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 108,11g Wasser	Polymer + 342,4g Wasser	1 in 3 mit 45ml/Stunde 2 in 3 mit 91,8ml/Stunde	20°	300	21,50%
Beschl. 36	53,84g Glenium ACE30+ 20,64g EPPR2+ 1,02g DF93	93,72g Na2SiO3. 5 H2O + 263,3g Wasser	117,3g Ca(NO3)2 + 108,11g Wasser	Polymer + 342,7g Wasser	1 in 3 mit 45ml/Stunde 2 in 3 mit 91,8ml/Stunde	20°	300	21,20%
Beschl. 37	68,79g Glenium ACE30+ 27,8g EPPR2+ 3,8g DF93	106,99g Na2SiO3. 5 H2O + 300,81g Wasser	133,79g Ca(NO3)2 + 123,3g Wasser	Polymer + 230,74g Wasser	1 in 3 mit 105ml/Stunde 2 in 3 mit 52,2ml/Stunde	20°	300	25,00%
Beschl. 38	68,79g Glenium ACE30+ 27,77g EPPR2	106,99g Na2SiO3. 5 H2O + 300,05g Wasser	133,79g Ca(NO3)2 + 123,3g Wasser	Polymer + 233,16g Wasser	1 in 3 mit 87,6ml/Stunde 2 in 3 mit 43,8ml/Stunde	20°	150	25,30%
Beschl. 39	68,79g Glenium ACE30+ 27,77g EPPR2	106,99g Na2SiO3. 5 H2O + 300,05g Wasser	133,79g Ca(NO3)2 + 123,3g Wasser	Polymer + 233,16g Wasser	1 in 3 mit 87,6ml/Stunde 2 in 3 mit 43,8ml/Stunde	20°	50	25,70%
Beschl. 40	12,21g PRC 15	10,66g Na2SiO3. 5 H2O + 30,03g Wasser	12,01g Ca(NO3)2 + 11,07g Wasser	Polymer + 923,55g Wasser	1 in 3 mit 69,6ml/Stunde 2 in 3 mit 31,2ml/Stunde	20°	300	2,46%
Beschl. 41	68,79g Glenium ACE30+ 27,8g EPPR2+ 3,8g DF93 Nach Abschluss der Zugabe der Reaktionspartner wird die Mischung mit 2 g VM 1 versetzt	106,99g Na2SiO3. 5 H2O + 300,81g Wasser	133,79g Ca(NO3)2 + 123,3g Wasser	Polymer + 230,74g Wasser	1 in 3 mit 105ml/Stunde 2 in 3 mit 52,2ml/Stunde	20°	300	24,98%

Herstellung von Beschleunigerzusammensetzungen (Umsetzung von Kalziumverbindung und siliziumdioxidhaltiger Verbindung)

[0138] Als Ausgangsprodukte für die Synthese wurden Ca(OH)₂-Pulver und pyrogene Kieselsäure (Sigma Aldrich) verwendet. 14,83 g Ca(OH)₂ wurden mit 153 g CO₂-freiem Wasser, in dem 5,37 g des verwendeten Polymers gelöst waren, gemischt. Mit der Ca(OH)₂-Aufschlämmung wurden 12,01 g pyrogenes SiO₂ (Sigma Aldrich) gemischt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde in eine Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 4) mit ZrO₂-Mahlwerkzeugen mit einem Volumen von 250 ml eingebracht. Es wurden 100 Mahlkörper mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Das relative Verhältnis der Rotationen während des Mahlprozesses be-

trug -2,18. Die Gesamtmahlzeit betrug 80 Minuten, wobei nach jeweils 20 Minuten gestoppt wurde, um die Temperatur in der Paste unter 70°C zu halten. Nach dem Mahlprozess wurden die Mahlkörper durch Sieben der Paste und Spülen mit CO₂-freiem Wasser abgetrennt. Die erhaltene Suspension besaß einen Feststoffgehalt von 13,5 Gew.-%, bestimmt nach Erhitzen der Suspension über einen Zeitraum von 14 Stunden auf 45°C und Erreichen von Gewichtskonstanz.

[0139] Als Polymere wurden verwendet:

- (i) Kammpolymer Melflux® PCE 2671/40% N. D. (handelsüblicher Polycarboxylatether, $M_w = 70.000$ g/mol, gemessen durch G. P. C.)
- (ii) Polykondensationsprodukt gemäß Beispiel 1 der Erfindung (angegeben als P1)

[0140] Die verschiedenen nach der obenbeschriebenen Verfahrensweise synthetisierten Beschleunigertypen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Gewicht der Polymere entspricht dem Feststoffgehalt der Polymer-suspensionen.

Tabelle 3: Zusammensetzung von Erhärtungsbeschleunigern

ID	Polymer	Polymergewicht [g]	Feststoffgehalt der Suspension (%)
Beschl. M1	-	-	5,5
Beschl. M2	Melflux®2671/40%	5,16	10,1
Beschl. M3	Melflux®2671/40% P1	0,51 4,65	26,9

[0141] Der Beschleuniger M1 ist der Referenzbeschleuniger, der gemäß dem obenbeschriebenen Verfahren ohne Polymer synthetisiert wurde.

BETONPRÜFUNGEN – DRUCKFESTIGKEIT

Herstellung und Betonformulierung

[0142] Gemäß DIN-EN 12390 bestehen Betonmischungen aus (Angaben für 1 m³):

320 kg Zement
 123 kg Quarzsand 0/0,5
 78 kg Quarzsand 0/1
 715 kg Sand 0/4
 424 kg Kies (4/8)
 612 kg Kies (8/16)
 150 Liter Wasser
 wenn der Wasserzementwert (W/C) 0,47 beträgt;

oder

400 kg Zement
 78 kg Quarzsand 0/0,5
 97 kg Quarzsand 0/1
 732 kg Sand 0/4
 301 kg Kies (4/8)
 681 kg Kies (8/16)
 148 Liter Wasser
 wenn der Wasserzementwert (W/C) 0,37 beträgt,
 und Additiven wie beispielsweise Fließmittel und Beschleuniger.

[0143] Die angegebenen Wassermengen schließen das in der zugegebenen Fließmittel- und/oder Beschleunigerzusammensetzung enthaltene Wasser ein. Glenium® ACE30 wird in der Regel als Fließmittel am Ende des Mischprozesses zugegeben; die Dosierung wird in Gewichtsprozent Feststoffanteil, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt.

[0144] Die zu prüfenden Beschleunigerzusammensetzungen werden vor dem Mischen mit dem Zement zum

Anmachwasser gegeben. Die zugegebene Beschleunigermenge wird in Prozent Suspensionsgewicht (einschließlich Wasser), bezogen auf das Zementgewicht, und in Klammern in Prozent Aktivfeststoffgewicht, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt. Diese Schreibweise wird bei Verwendung eines Beschleunigers in einer Formulierung mit Zement im gesamten Dokument verwendet.

[0145] Tetrahydroethylethylendiamin (THEED) und Triisopropanolamin (TIPA) werden in Prozent Feststoffgehalt, bezogen auf das Zementgewicht, zudosiert.

[0146] Nach der Herstellung der Betonmischungen werden Prüfkörper [Würfel mit einer Kantenlänge von 15 cm] gemäß DIN-EN 12390-2 hergestellt, mit einem Vibrationstisch kompaktiert und bei der gewünschten Härtungstemperatur (5°C, 20°C oder 50°C) gelagert, und nach verschiedenen Zeiten wird die Druckfestigkeit bestimmt.

[0147] Die Beschleunigerzusammensetzungen werden mit gut bekannten Beschleunigern wie Kalziumchlorid und Kalziumnitrat verglichen. Die Vergleichsbeschleuniger werden ebenfalls in Prozent Feststoffgehalt, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert. Sie werden ebenfalls direkt in das Anmachwasser eingemischt. Es wurden sechs verschiedene Zemente (C1 bis C6) oder verschiedene Chargen des gleichen Zements verwendet. Alle Zemente sind im Handel von der Firma Schwenk erhältlich.

[0148] Einzelheiten der Betonexperimente und Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

[0149] Die Betonreferenzmischungen (siehe Tabelle 4), die keinen Beschleuniger enthalten, sind die Mischungen Nr. 1, 10, 16, 22, 28, 36 und 44. Die hier als Vergleichsbeispiele verwendeten Betonmischungen mit üblichen Beschleunigern (Beschleuniger des Standes der Technik wie Kalziumchlorid, Kalziumnitrat oder Amine), sind die Mischungen Nr. 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 29, 30, 31, 37, 38, 39, 45, 46, 47, 48, 53, 54, 60, 61. Erfindungsgemäß sind die Mischungen Nr. 6, 7, 8, 9, 14, 15, 20, 21, 26, 27, 32, 33, 34, 35, 40, 41, 42, 43, 49, 50, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 63, 64, 65.

Tabelle 4: Betonprüfungsergebnisse

C1: Bernburg CEM I 42,5R 19.11.2007
C2: Mergelstetten CEM I 52,5R 29.02.2008
C3: Karlstadt CEM I 52,5R 18.04.2008
C4: Bernburg CEM I 42,5R 07.07.2008
C5: Bernburg CEM I 42,5R 17.10.2008
C6: Karlstadt CEM I 52,5R 15.10.2008

						DRUCKFESTIGKEIT [MPa]						
Mischung Nr.	ZEM. [kg]	W/Z	Fließmittel	VERWENDETER BESCHLEUNIGER	Härtungs- temp. [°C]	Nach 3 Stunden	Nach 6 Stunden	Nach 8 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 16 Stunden	Nach 24 Stunden	Nach 28 Tagen
1	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30		20°C		0,1	1,8	4,3			65,8
2	320kg C1	0,47	0,12% Glenium ACE30	0,5% Ca(NO3)2	20°C		1,5	3,6	6,5			37,3
3	320kg C1	0,47	0,11% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		1,8	4,6	9,7			69,7
4	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		3,8	7,8	10,8			70,9
5	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		2,6	6,5	10,2			
6	320kg C1	0,47		37% Beschl. 1 (0,3%)	20°C		4,6	8,9	13,8			
7	320kg C1	0,47		17% Beschl. 3 (0,3%)	20°C		2,8	5,8	10,6			
8	320kg C1	0,47		33,7% Beschl. 4 (0,3%)	20°C		4,8	10,1	15,5			
9	320kg C1	0,47		41,7% Beschl. 2 (0,3%)	20°C		3,9	7,6	12,9		26,4	53,1
10	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30		5°C					1,9	7,8	78,2
11	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30	1% CaCl2	5°C				2,4	7,3	17,2	80,7
12	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	5°C				1,2	3,6	12,9	79,6
13	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	5°C				1,8	4,9	11,0	78,6
14	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Beschl. 1 (0,3%)	5°C				4,6	10,2	22,5	75,6
15	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	33,7% Beschl. 4 (0,3%)	5°C				5,1	10,6	25,4	76,5
16	320kg C1	0,47	0,14% Glenium ACE30		50°C	- 0	15,3	20,9				53,0
17	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	1% CaCl2	50°C	2,3	21,9	26,3				62,8
18	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	50°C	1,2	15,3	21,2				60,8
19	320kg C1	0,47	0,13% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	50°C	4,9	15,7	21,2				69,7
20	320kg C1	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Beschl. 1 (0,3%)	50°C	7,3	23,4	27,2				56,8
21	320kg C1	0,47	0,11% Glenium ACE30	33,7% Beschl. 4 (0,3%)	50°C	10,6	23,5	27,1				56,5
22	400kg C2	0,37	0,12% Glenium ACE30		20°C		2,5	8,7	20,9			89,4
23	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		12,0	27,5	36,7			91,1

- C1: Bernburg CEM I 42,5R 19.11.2007
C2: Mergelstetten CEM I 52,5R 29.02.2008
C3: Karlstadt CEM I 52,5R 18.04.2008
C4: Bernburg CEM I 42,5R 07.07.2008
C5: Bernburg CEM I 42,5R 17.10.2008
C6: Karlstadt CEM I 52,5R 15.10.2008

DRUCKFESTIGKEIT
[MPa]

Mischung Nr.	ZEM. [kg]	W/Z	Fließmittel	VERWENDETER BESCHLEUNIGER	Härtungs-temp. [°C]	Nach	Nach	Nach	Nach	Nach	Nach	Nach
						3	6	8	10	16	24	28
						Stunden	Stunden	Stunden	Stunden	Stunden	Stunden	Tagen
24	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		26,4	37,8	47,3			93,1
25	400kg C2	0,37	0,11% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		21,8	34,8	41,1			97,7
26	400kg C2	0,37	0,1% Glenium ACE30	37% Beschl. 1 (0,3%)	20°C		23,7	39,3	46,9			89,2
27	400kg C2	0,37	0,1% Glenium ACE30	33,7% Beschl. 4 (0,3%)	20°C		29,5	41,4	47,9			85,1
28	320kg C3	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		n.p.	1,7	4,3			77,8
29	320kg C3	0,47	0,13% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		1,4	4,8	10,6			79,7
30	320kg C3	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		3,8	7,2	8,3			80,6
31	320kg C3	0,47	0,11% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		1,4	5,1	10,0			79,2
32	320kg C3	0,47	0,1% Glenium ACE30	37% Beschl. 1 (0,3%)	20°C		9,8	17,8	26,5			80,8
33	320kg C3	0,47	0,1% Glenium ACE30	33,7% Beschl. 4 (0,3%)	20°C		10,8	20,5	28,0			80,6
34	320kg C3	0,47	0,12% Glenium ACE30	6,4% Beschl. 34 (0,35%)	20°C		4,0	9,6	17,7			78,9
35	320kg C3	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,5% Beschl. 36 (0,35%)	20°C		7,3	17,5	26,8			81,7
36	320kg C4	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		1,2	3,5	7,7			
37	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		6,2	12,8	19,9			
38	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		2,5	5,9	12,7			
39	320kg C4	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		4,2	9,6	14,2			
40	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	6,4% Beschl. 34 (0,35%)	20°C		4,0	8,3	14,7			71,8
41	320kg C4	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,5% Beschl. 36 (0,35%)	20°C		9,2	18,5	24,2			72,0
42	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	0,35% Beschl. 33	20°C		5,3	10,7	17,1			73,5
43	320kg C4	0,47	0,12% Glenium ACE30	8% Beschl. 33 (0,35%) + 0,1% THEED	20°C		5,1	13,0	19,9			75,9
44	320kg C5	0,47	0,14% Glenium ACE30		20°C		~ 0	1,9	4,3			68,5
45	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	1% Ca(NO3)2	20°C		1,5	4,0	7,7			74,0
46	320kg C5	0,47	0,11% Glenium ACE30	2% Ca(NO3)2	20°C		2,8	6,7	9,3			76,0
47	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	1% CaCl2	20°C		3,1	6,2	9,3			74,9

- C1: Bernburg CEM I 42,5R 19.11.2007
C2: Mergelstetten CEM I 52,5R 29.02.2008
C3: Karlstadt CEM I 52,5R 18.04.2008
C4: Bernburg CEM I 42,5R 07.07.2008
C5: Bernburg CEM I 42,5R 17.10.2008
C6: Karlstadt CEM I 52,5R 15.10.2008

Mischung Nr.	ZEM. [kg]	W/Z	Fließmittel	VERWENDETER BESCHLEUNIGER	Härtungs-temp. [°C]	DRUCKFESTIGKEIT [MPa]						
						Nach 3 Stunden	Nach 6 Stunden	Nach 8 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 16 Stunden	Nach 24 Stunden	Nach 28 Tagen
48	320kg C5	0,47	0,115% Glenium ACE30	2% CaCl ₂	20°C		8,1	12,1	15,7			78,8
49	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 35 (0,35%)	20°C		4,2	10,8	17,3			68,0
50	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 35 (0,35%) + 0,1% THEED	20°C		4,4	13,3	20,1			76,3
51	320kg C5	0,47	0,125% Glenium ACE30	0,35% Beschl. 35 + 0,05% THEED	20°C		4,3	12,6	19,3			75,7
52	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	20°C		2,6	6,5	12,3			65,0
53	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	0,05%THEED	20°C		n.P.	1,6	3,7			68,6
54	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	0,05% TIPA	20°C		n.p.	1,7	4,0			71,4
55	320kg C5	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,025% THEED	20°C		2,4	5,1	11,0			67,9
56	320kg C5	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,05% THEED	20°C		2,2	5,3	12,3			70,0
57	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,025% TIPA	20°C		2,7	5,9	12,4			73,9
58	320kg C5	0,47	0,13% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,05% TIPA	20°C		2,7	6,9	15,0			73,2
59	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	20°C		1,8	6,6	16,6			76,1
60	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	0,05%THEED	20°C		- 0	- 0	2,6			78,0
61	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	0,05% TIPA	20°C		- 0	- 0	2,9			78,6
62	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,025% THEED	20°C		1,9	6,8	16,8			78,3
63	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,05% THEED	20°C		2,1	7,1	18,7			78,5
64	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,025% TIPA	20°C		1,8	6,8	16,8			80,7
65	320kg C6	0,47	0,21% Glenium ACE30	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 0,05% TIPA	20°C		1,9	7,2	19,0			79,8

[0150] Die Ergebnisse der Betonprüfungen in Tabelle 4 werden im folgenden Kapitel erörtert.

Betonmischungen Nr. 1 bis 9 (mit Zement Z1, W/Z = 0,47 bei 20°C gehärtet).

[0151] Die erfindungsgemäßen Mischungen 6 bis 9 zeigen eine erhebliche Verbesserung der Frühfestigkeitsentwicklung nach 6, 8 und 10 Stunden im Vergleich zur Referenz (Mischung 1) und den Vergleichsbeispielen 2 bis 5 (auch bei viel geringerem Aktivmaterialgehalt im Vergleich mit den Beispielen 2 bis 5). Dies zeigt die überraschende Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Beschleuniger im Vergleich zu Beschleunigern des Standes der Technik.

Betonmischungen Nr. 10 bis 15 (mit Zement Z1, W/Z = 0,47, bei 5°C gehärtet)

[0152] Die Verbesserung der Frühfestigkeitsentwicklung (nach 10, 16 und 24 Stunden) der Mischungen 14 und 15 im Vergleich zur Referenz (Nr. 10) und den Vergleichsbeispielen 11 bis 13 war bei niedriger Temperatur (5°C) noch besser und zeigte überraschende Brauchbarkeit und Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Produkte bei niedrigen Temperaturen. Härtungsbeschleuniger, die auch bei niedrigen Temperaturen hochwirksam sind, werden von der Betonindustrie verlangt, um in Transportzementanlagen oder an Transportzement-Einsatzorten insbesondere im Winter die Produktivität zu erhöhen (kürzere Produktionszyklen). Die Werte nach 24 Stunden sind für alle Beschleuniger mehr oder weniger vergleichbar.

Betonmischungen Nr. 16 bis 21 (mit Zement Z1, W/Z = 0,47, bei 50°C gehärtet)

[0153] Wiederum zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele bessere Druckfestigkeitswerte nach 3, 6 und 8 Stunden als die Referenz (Nr. 16) und die Vergleichsbeispiele (17 bis 19). Insbesondere kann die sehr frühe

Druckfestigkeit (nach 3 und 6 Stunden) verbessert werden. Die Werte nach 24 Stunden sind für alle Beschleuniger mehr oder weniger vergleichbar. Die Wirksamkeit bei hohen Temperaturen kann insbesondere in einer Fertigbetonanlage gefordert sein, in der die Wasserdampfhärtung bereits zur Beschleunigung des Produktionsprozesses vom Betonformen verwendet wird.

Betonmischungen 22 bis 27 (mit Zement Z2, W/Z = 0,37, bei 20°C gehärtet)

[0154] Die Verbesserung der Frühfestigkeitswerte nach 6, 8 und 10 Stunden konnte auch bei niedrigerem Wasserzementwert und mit einem anderen Zementtyp verifiziert werden, wie die erfindungsgemäßen Beispiele (26 und 27) im Vergleich zur Referenz und zu den Vergleichsbeispielen (23–25) zeigen.

Betonmischungen Nr. 28 bis 65 (mit den Zementen Z3 bis Z6, W/Z = 0,47, bei 20°C gehärtet)

[0155] Man vergleiche diese Ergebnisse auch mit den oben im vorliegenden Kapitel erörterten Betonmischungen Nr. 1 bis 9. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die Verbesserung der Frühdruckfestigkeit (6, 8 und 10 Stunden) auch für verschiedene Zementtypen (Z1, Z3 bis Z6) erzielt werden konnte. Die erfindungsgemäßen Beschleuniger sind daher hinsichtlich Variationen des Zementtyps robust. Dieses Merkmal wird in der Betonindustrie sehr geschätzt.

[0156] Es wurde auch eine Reihe von Amine (z. B. TIPA und THEED) enthaltenden erfindungsgemäßen Proben geprüft. Die Beispiele 43, 50, 51, 55 bis 58 und 62 bis 65 zeigen eine weitere Verbesserung der Frühfestigkeit, die auf die überraschenden synergistischen Effekte von Aminen (TIPA und THEED) mit erfindungsgemäßigem Kalziumsilikathydrat im Vergleich zu erfindungsgemäßen Beschleunigern ohne Amine, z. B. Beispiel 49, 52 und 59, zurückzuführen ist. Die Verwendung der Amine führte lediglich zu verhältnismäßig schlechten Frühdruckfestigkeitswerten (vergleiche mit den Beispielen 53, 54, 60 und 61).

Betonprüfungen – Fertigtyp mit und ohne Wasserdampfhärtung.

[0157] In Fertigbetonanlagen werden Betonformen gemäß einem Zyklus gegossen, der durch die zum Erreichen einer bestimmten Druckfestigkeit (die Werte hängen von den Anforderungen der Anlage ab) benötigte Zeit reguliert wird. Zur Beschleunigung dieses Zyklus werden die Betonformen von den Fertigbetonherstellern in der Regel gemäß einem bestimmten Temperaturzyklus bei erhöhten Temperaturen gehärtet, insbesondere im Winter, wenn der Erhärtungsprozess besonders langsam ist. Eine Beschleunigung des Erhärtungsprozesses kann auch die Erhöhung der Turnover-Zahlen pro Tag und daher eine erhebliche Erhöhung der Produktivität der Anlage gestatten. Andererseits erlaubt die Verwendung eines Beschleunigers die Einschränkung der Verwendung hoher Härtungstemperaturen und somit Energie- und Kosteneinsparungen.

Herstellung:

[0158] Es wurden zwei verschiedene, für die Fertigbetonindustrie relevante Betonmischungsausgestaltungen verwendet: ein S5-Typ und ein selbstkompaktierender Betontyp (SCC).

[0159] Gemäß DIN-EN 12390, besteht die S5-Betonmischung aus:

400 kg Zement Monselice CEM I 52.5
 970 kg Sand 0/4
 900 kg Kies (8/12)
 2,8 kg Glenium® ACE 30
 190 Liter Gesamtwasser

[0160] Der Wasserzementwert ist konstant und gleich 0,48.

[0161] Gemäß DIN-EN 12390, besteht die SCC-Betonmischung aus:

400 kg Zement Monselice CEM I 52.5
 910 kg Sand 0/4
 800 kg Kies (8/12)
 150 kg Kalkstein-Füllstoff
 3,4 kg Glenium® ACE 30
 190 Liter Gesamtwasser

[0162] Der Wasserzementwert ist konstant und gleich 0,48.

[0163] Die angegebenen Wassermengen schließen das in der zugegebenen Fließmittel- und/oder Beschleunigerzusammensetzung enthaltene Wasser ein.

[0164] Für beide Typen von Betonmischungsausgestaltungen wurden zwei repräsentative Härtungen einer Fertigbetonanlage geprüft. Die erste besteht in der einfachen Lagerung der Betonformen bei 20°C während der gesamten Härtung. Die zweite (Wasserdampfhärtung) folgt einem Temperaturzyklus, bei dem die Formen nach dem Betongießen bei 20°C vorkonditioniert, dann über einen Zeitraum von 2 Stunden von 20°C bis 60°C erhitzt (Rate: 20°C /Stunde), dann 1 Stunde auf 60°C erhitzt und schließlich natürlich auf 20° abgekühlt werden.

Ergebnisse

[0165]

Tabelle 5: Betonprüfungsergebnisse an S5-Betonen:

	Mi- schung		Druckfestigkeiten (MPa)								
			4 h	6 h	8 h	14 h	16 h	18 h	7 Tag e	14 Tag e	28 Tag e
Refe- renz	204	bei 20°C	2,9	15,5	25,6	39,4	39,8	43,1	47,2	49,9	58
	205	mit Wasserdampf- härtung	8,5	27,5	33,2	42,1	43,6	44,5	46,2	48,7	55,2
mit 4,0% Besahl. 5	206	at 20°C	8,9	25	31,2	41,7	42,2	42,5	46,9	49,9	59,1
	207	mit Wasserdampf- härtung	17,5	30,2	33,5	43,6	44,5	45,2	47,1	52,8	55,4

[0166] Für beide Härtungen ist die im frühen Alter (hier bis zu 7 Tage) erreichte Druckfestigkeit bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzung (Mischungen 202 & 203) immer höher als mit den Referenzmischungen (200 & 201). Hier ist ersichtlich, dass die sehr frühe Festigkeit (ersten 6 Stunden), bei der es sich um die von Fertigbetonherstellern gesuchte Haupteigenschaft handelt, ohne Wasserdampfhärtung (202), aber mit Zusatz der Beschleunigerzusammensetzung 5 mit der Betonmischung mit nur Wasserdampfhärtung (201) vergleichbar ist. Dies bedeutet, dass die Beschleunigerzusammensetzung eine hohe Energieeinsparung ermöglicht, da der Fertigbeton ohne jegliche Nachteile bezüglich der sehr frühen Festigkeit ohne Wasserdampfhärtung gegossen werden kann. Neben den Kostenverringerungen aufgrund der Energieeinsparungen können auch die Kohlendioxidemissionen verringert werden.

Tabelle 6: Betonprüfungsergebnisse an SCC-Betonen:

	Mi- schung		Druckfestigkeiten (MPa)								
			4 h	6 h	8 h	14 h	16 h	18 h	7 Tag e	14 Tag e	28 Tag e
Refe- renz	204	bei 20°C	2,9	15,5	25,6	39,4	39,8	43,1	47,2	49,9	58
	205	mit Wasserdampf- härtung	8,5	27,5	33,2	42,1	43,6	44,5	46,2	48,7	55,2
mit 4,0% Beschl. 5	206	at 20°C	8,9	25	31,2	41,7	42,2	42,5	46,9	49,9	59,1
	207	mit Wasserdampf- härtung	17,5	30,2	33,5	43,6	44,5	45,2	47,1	52,8	55,4

[0167] Die Schlussfolgerungen für diesen zweiten Typ von Betonmischungen (Self Compacting Concrete) sind die gleichen wie oben für den S5-Betontyp erklärt. Die Beschleunigerzusammensetzung führt zu einer erheblichen Erhöhung der Frühfestigkeit mit oder ohne Wasserdampfhärtung und kann eine Verringerung oder sogar eine vollständige Eliminierung der Wasserdampfhärtung ohne Nachteile bezüglich der Festigkeit der Be-

tonformen im frühen Alter ermöglichen. Da das Verhalten der Beschleunigerzusammensetzung bei beiden Härtungstypen sehr ähnlich ist, bringt es auch Robustheit in das Verfahren ein und ist in einer Fertigbetonanlage sehr vorteilhaft.

MÖRTELPRÜFUNGEN – DRUCKFESTIGKEIT UND ZUGFESTIGKEIT

[0168] Es ist im Stand der Technik bekannt, dass Mörtelprüfungen für die Leistungsfähigkeit in Betonen qualitativ repräsentativ sind. Mörtelprüfungen werden daher zum Vergleich der Wirksamkeiten der verschiedenen Beschleunigerzusammensetzungen mit der Referenzmörtelmischung (ohne Beschleuniger) und den üblichen Beschleunigern, die dem Fachmann bekannt sind, verwendet.

Herstellung:

[0169] Die Herstellung von Mörteln erfolgt gemäß der Norm EN 196-1.

[0170] Es werden die folgenden Bestandteile verwendet:

- 225 g Gesamtwasser
- 450 g Zement
- 1350 g Normsand

[0171] Die Dosierung der zu prüfenden Beschleunigerzusammensetzungen wird in Gewichtsprozent Suspension, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt, und die entsprechenden Prozentanteile Aktivgehalt sind in Klammern angegeben (siehe Tabelle 3).

[0172] Es wurden zwei verschiedene Zemente verwendet:

- BB42.5R, wobei es sich um einen Bernburg CEM I 42,5R (17.10.2008) von der Firma Schwenk handelt.
- AA, bei dem es sich um einen Aalborg-White-Zement von der Firma Aalborg handelt.

[0173] Die Mörtelprüfungen wurden bei einem konstanten Wasserzementwert (W/Z) von 0,5 durchgeführt. Wie üblich ist das im Beschleuniger enthaltene Wasser vom Anmachwasser abzuziehen. Der Beschleuniger wird in das Anmachwasser eingemischt.

[0174] Ein wasserfreies Natriumsulfatpulver wird in einigen Beispielen verwendet und in Gewichtsprozent, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert und bis zur vollständigen Auflösung im Anmachwasser gelöst.

[0175] Als Vergleichsbeispiele (10, 11) wurden feines Siliziumdioxid (SiO₂) und Kalziumoxid (CaO) zusammengemischt. Das Siliziumdioxid ist sehr reaktiv und sehr feine gefällte Kieselsäure Aerosil 200[®] von Degussa. Das Kalziumoxid wurde vor dem Mörtelmischen durch DeKarbonatisierung eines ultrareinen Kalziumkarbonatpulvers von der Firma VWR über einen Zeitraum von 12 Stunden bei 1.400°C im Ofen frisch synthetisiert.

[0176] Auch für das Vergleichsbeispiel wurde auch ein nanoskaliges Siliziumdioxid geprüft. Bei diesem nanoskaligen Siliziumdioxid handelte es sich um das Produkt Cembinder C50[®] (Bezeichnung C50), das von der Firma Eka vertrieben wird.

[0177] Stahlformen werden mit der Mörtelmischung gefüllt und wurden dann bei 20°C gehärtet. Die Druckfestigkeit und Biegefestigkeit werden bei 6, 10 und 24 Stunden gemessen. Die Ergebnisse der Mörtelprüfungen sind in den Tabellen 7 und 8 wiedergegeben. Die Referenzmörtelmischung in Tabelle 7 und 8, die keinen Beschleuniger enthalten, sind die Mischungen 1,b-1, 46, 49, 50, 51, 58, 59, 60, 67, 70, 71, 72, 79, 80, 81, 88, 89, 90, 94, 95 und 96. Mörtelmischungen, die Beschleuniger des Standes der Technik enthalten und hier als Vergleichsbeispiele verwendet werden, sind die Mischungen 2 bis 6 und b-3, 7 bis 12 (mit Kalziumsilikathydrat des Standes der Technik). Die Mörtelmischungen mit erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen sind 13 bis 42, b-2, b-4, 47, 48, 52 bis 57, 61 bis 66, 68, 69, 73 bis 78, 82 bis 87, 91, 92, 93, 97, 98 und 99.

Tabelle 7: Mörtelprüfungsergebnisse

ID-Mischung			DRUCKFESTIGKEIT [MPa]			BIEGEFESTIGKEIT [MPa]		
			6	10	24	6	10	24
	Zement	Beschleuniger	Stunden	Stunden	Stunden	Stunden	Stunden	Stunden

1	BB42,5 5		0,6	3,0	18,1	~0	0,78	4,25
2	BB42,5 R	0,5% Ca(NO ₃) ₂	1,0	3,5	16,9	0,22	0,97	4,13
3	BB42,5 R	1% Ca(NO ₃) ₂	1,0	3,6	15,1	0,24	0,91	3,51
4	BB42,5 R	2% Ca(NO ₃) ₂	1,2	3,3	13,3	0,36	0,89	3,18
5	BB42,5 R	0,5% CaCl ₂	1,2	3,6	19,6	0,28	1,01	4,53
6	BB42,5 R	1% CaCl ₂	1,9	4,3	18,9	0,46	1,39	4,17
7	BB42,5 R	7,8% Beschl. 28 (0,35%)	1,0	3,5	17,0	0,28	0,95	4,04
8	BB42,5 R	3,6% Beschl. 29 (0,35%)	0,9	3,9	18,3	0,20	1,07	4,14
9	BB42,5 R	0,35% Beschl. 30	0,9	2,9	18,4	~0	0,95	3,92
10	BB42,5 R	1,5% SiO ₂ + 2,5% CaO	1,7	5,8	21,3	0,44	1,46	4,80
11	BB42,5 R	0,5% SiO ₂ + 0,83% CaO	0,8	3,4	16,0	~0	1,07	4,01
12	BB42,5 R	1% C50	0,9	2,7	18,0	0,24	0,92	4,44
13	BB42,5 R	2,5% Beschl. 5 (0,2%)	1,2	4,8	17,4	0,35	1,26	4,24
14	BB42,5 R	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	1,7	6,2	18,3	0,57	1,75	4,12
15	BB42,5 R	4,4% Beschl. 6 (0,2%)	1,4	5,1	19,6	0,43	1,46	4,39
16	BB42,5 R	7,8% Beschl. 6 (0,35%)	2,0	6,6	19,8	0,67	1,84	4,48
17	BB42,5 R	8% Beschl. 11 (0,35%)	1,9	6,2	19,5	0,57	1,66	4,44
18	BB42,5 R	8% Beschl. 12 (0,35%)	2,0	6,5	19,1	0,61	1,77	4,21
19	BB42,5 R	8,1% Beschl. 13 (0,35%)	1,8	6,0	16,8	0,54	1,69	4,14
20	BB42,5 R	8% Beschl. 14 (0,35%)	1,8	5,8	17,9	0,51	1,75	3,94
21	BB42,5 R	8% Beschl. 15 (0,35%)	2,0	6,0	17,8	0,60	1,65	4,06
22	BB42,5 R	8,8% Beschl. 16 (0,35%)	2,0	6,4	17,3	0,59	1,61	3,82
23	BB42,5 R	9,2% Beschl. 17 (0,35%)	1,5	4,9	17,3	0,43	1,30	4,03
24	BB42,5 R	8,3% Beschl. 18 (0,35%)	2,1	6,2	18,1	0,62	1,72	3,80
25	BB42,5 R	8,3% Beschl. 19 (0,35%)	2,0	6,8	18,1	0,63	1,85	4,01
26	BB42,5 R	8,8% Beschl. 20 (0,35%)	2,1	6,6	18,6	0,62	1,98	3,94

27	BB42,5 R	4,3% Beschl. 25 (0,35%)	1,6	6,0	18,7	0,54	1,66	4,22
28	BB42,5 R	4,3% Beschl. 26 (0,35%)	1,8	6,1	19,3	0,56	1,60	4,15
29	BB42,5 R	4,3% Beschl. 27 (0,35%)	1,7	5,6	17,7	0,51	1,65	4,36
30	BB42,5 R	4,3% Beschl. 35 (0,35%)	2,0	6,4	20,6	0,60	1,69	4,78
31	BB42,5 R	4,5% Beschl. 36 (0,35%)	2,0	6,2	20,2	0,57	1,67	4,52
32	BB42,5 R	33,7% Beschl. 7 (0,3%)	1,3	4,5	19,4	0,49	1,38	4,19
33	BB42,5 R	35,7% Beschl. 8 (0,3%)	1,3	4,7	20,2	0,45	1,48	4,26
34	BB42,5 R	47,6% Beschl. 9 (0,3%)	3,8	10,3	20,6	1,17	2,77	4,05
35	BB42,5 R	50,8% Beschl. 10 (0,3%)	4,1	12,1	28,2	1,38	3,40	5,54
36	BB42,5 R	3,7% Beschl. 37 (0,3%)	1,8	9,5	22,8	0,54	2,47	4,46
37	BB42,5 R	4,1% Beschl. 38 (0,35%)	1,2	5,9	18,1	0,48	1,72	4,14
38	BB42,5 R	3,9% Beschl. 39 (0,35%)	1,3	5,5	18,8	0,36	1,58	4,48
39	BB42,5 R	41,7% Beschl. 40 (0,35%)	2,9	8,6	21,3	0,82	2,24	4,07
40	BB42,5 R	29,4% Beschl. 24 (0,3%)	1,2	5,6	21,3	0,26	1,64	4,75
41	BB42,5 R	36,1% Beschl. 21 (0,35%)	2,7	8,5	23,5	0,61	2,27	4,86
42	BB42,5 R	3,7% Beschl. 41 (0,3%)	2,1	9,8	23,2	0,55	2,49	4,51
b-1	AA		2,2	7,3	18,4	0,63	1,84	3,97
b-2	AA	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	3,0	10,9	27,7	0,89	2,74	4,55
b-3	AA	1% Na ₂ SO ₄	1,5	8,7	21,4	0,55	2,14	3,89
b-4	AA	4,3% Beschl. 5 (0,35%) + 1% Na ₂ SO ₄	7,1	17,2	30,0	1,92	4,12	5,16

[0178] Die Ergebnisse der Mörtelprüfungen in Tabelle 7 werden im folgenden Kapitel erörtert.

Mörtelmischungen Nr. 13 bis 42 (mit Zement Bernburg 42,5R)

[0179] Die erfindungsgemäßen Mischungen 13 bis 42 zeigen eine erhebliche Verbesserung der Frühfestigkeitsentwicklung (Druckfestigkeit und Biegefestigkeit) bei 6, 10 und 24 Stunden im Vergleich zur Referenz (Mischung 1) und zu den Vergleichsbeispielen 2 bis 6 (Erhärtungsbeschleuniger des Standes der Technik). Die erfindungsgemäßen Mischungen (13 bis 42) sind auch beträchtlich wirksamer als Kalziumsilikathydrat-Beschleuniger des Standes der Technik (Mischungen 7, 8 und 9). Gemäß den anderen Vergleichsbeispielen (Mischung 10, 11 und 12) erreichte nur die Mischung 10 eine relativ vergleichbare Festigkeit wie die erfindungsgemäßen Beschleuniger, aber mit einem zehnfach höheren Aktivfeststoffgehalt. Ansonsten wirken die Mischungen 11 und 12 viel weniger effizient als die erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen. Dies bestätigt den zuvor bei Betonmischungen festgestellten Beschleunigungseffekt.

Mörtelmischungen Nr. b-1 bis b-4 (mit Zement Aalborg White)

[0180] Die Mörtelmischung b-4 (Mischung von Beschleunigerzusammensetzung 5 und Natriumsulfat) zeigt die beste Festigkeitsentwicklung im Vergleich zur Mischungsreferenz b-1 sowie einen starken synergistischen Effekt im Vergleich zu Vergleichsbeispiel b und b-3 (nur Natriumsulfat) und der Mischung b-2 (nur Beschleunigerzusammensetzung 5).

Mörtelprüfungsergebnisse mit SCM (Supplementary Cementitious Materials)

[0181] Aus Energieeinsparungs- und Kostengründen ersetzen Zement- und Betonhersteller den Zement mehr und mehr durch einige ergänzende zementartige Materialien. Der Nachteil dieses Ersatzes besteht in der sehr langsamen Festigkeitsentwicklung derartiger Betonmischungen und insbesondere in sehr frühem Alter (< 1 Tag) von Beton oder Mörteln. Es ist daher besonders vorteilhaft, die Erhärtung dieser Mischungen zu beschleunigen. Die hauptsächlichlichen ergänzenden zementartigen Materialien mit latenter Reaktivität (die zur Erhärtung beitragen können) sind die Flugaschen und die Hochofenschlacken.

[0182] Die Herstellungsmethode und die Mörtelzusammensetzung sind die gleichen wie oben für die Mörtelprüfung mit Portland-Zement beschrieben, wobei jedoch der Portland-Zement teilweise durch die ergänzenden zementartigen Materialien (Bezeichnung SCMs) ersetzt wurde. Einzelheiten der Zusammensetzungen und des Grads des Zementersatzes durch SCMs sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das Wasser/Bindemittel-Verhältnis (W/B-Verhältnis) beträgt 0,5. Unter Bindemittel ist die Menge des Zements plus des betrachteten SCMI zu verstehen. Es wurden 3 verschiedene SCMs geprüft, zwei Hochofenschlacken und eine Flugasche. Es wurden die folgenden Bindemittel und Abkürzungen verwendet:

C7: Karlstadt CEM I 42,5R 03.12.08
 C8: Mergelstetten CEM I 42,5R 03.07.08
 HSM 1: Slag Schwelgern HSM 4000
 HSM 2: Slag Huckingen HSM 3000
 F1: STEAG Flyash

Tabelle 8: Mörtelprüfungsergebnisse mit ergänzenden zementartigen Materialien

ID-Mischung	MISCHUNGS AUSGESTALTUNG			DRUCKFESTIGKEIT [MPa]			BIEGEFESTIGKEIT [MPa]		
	ZE- MENT	SCM	Beschleuniger	8 Stun- den	10 Stun- den	24 Stun- den	8 Stun- den	10 Stun- den	24 Stun- den
46	100% C8			0,5		14,7	0,31		3,63
47	100% C8		13,6% Beschl. 33 (0,6%)	2,3		16,3	0,69		3,83
48	100% C8		18,2% Beschl. 33 (0,8%)	2,7		15,7	0,92		3,64
49	80% C8	20% HSM1		~0		9,2	~0		2,41
50	60% C8	40% HSM1		~0		6,2	~0		1,82
51	30% C8	70% HSM1		~0		2,4	~0		0,75
52	80% C8	20% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	1,7		11,8	0,48		3,09
53	60% C8	40% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	0,7		7,4	0,35		2,13
54	30% C8	70% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	~0		3,0	~0		0,93

55	80% C8	20% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,9		11,2	0,61		2,84
	60% C8	40% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,3		8,4	0,42		2,25
57	30% C8	70% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	~0		3,6	0,20		1,06
58	80% C8	20% HSM2		~0		9,0	~0		2,33
59	60% C8	40% HSM2		~0		5,8	~0		1,51
60	30% C8	70% HSM2		~0		2,4	~0		0,63
61	80% C8	20% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	1,6		11,3	0,48		2,81
62	60% C8	40% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	0,6		6,8	0,32		1,82
63	30% C8	70% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	~0		2,4	~0		0,75
64	80% C8	20% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,9		11,3	0,58		2,76
65	60% C8	40% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,0		7,1	0,37		1,96
66	30% C8	70% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	~0		3,5	~0		1,06
67	100% C7			0,7		15,4	0,33		3,48
68	100% C7		13,6% Beschl. 33 (0,6%)	4,5		18,2	1,37		4,02
69	100% C7		18,2% Beschl. 33 (0,8%)	5,6		22,6	1,64		4,76
70	80% C7	20% HSM1		~0		10,0	~0		2,48
71	60% C7	40% HSM1		~0		5,8	~0		1,62
72	30% C7	70% HSM1		~0		2,1	~0		0,59
73	80% C7	20% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	2,8		12,0	0,91		3,15
74	60% C7	40% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	1,5		7,8	0,50		2,05
75	30% C7	70% HSM1	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	~0		2,4	~0		0,70
76	80% C7	20% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	3,6		14,7	1,11		3,69
77	60% C7	40% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,9		8,4	0,64		2,30
78	30% C7	70% HSM1	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	~0		3,8	0,23		1,21
79	80% C7	20% HSM2		~0		13,1	~0		3,29
80	60% C7	40% HSM2		~0		7,6	~0		2,03

81	30% C7	70% HSM2		~0		2,3	~0		0,61
82	80% C7	20% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	2,2		14,2	0,70		3,43
83	60% C7	40% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	1,3		7,6	0,40		2,24
84	30% C7	70% HSM2	13,6% Beschl. 33 (0,6%)	~0		2,6	~0		0,88
85	80% C7	20% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	2,8		14,0	2,80		3,50
86	60% C7	40% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	1,5		8,3	1,50		2,39
87	30% C7	70% HSM2	18,2% Beschl. 33 (0,8%)	~0		3,1	~0		1,01
88	100% C8				4,9	19,9			
89	80% C8	20% F1			~0	12,4			
90	50% C8	50% F1			~0	4,3			
91	100% C8		6,82% Beschl. 33 (0,3%)		9,6	20,8			
92	80% C8	20% F1	6,82% Beschl. 33 (0,3%)		2,5	11,2			
93	50% C8	50% F1	6,82% Beschl. 33 (0,3%)		~0	5,4			
94	100% C7				6,8	19,9			
95	80% C7	20% F1			1,7	15,8			
96	50% C7	50% F1			~0	6,9			
97	100% C7		6,82% Beschl. 33 (0,3%)		13,2	22,4			
98	80% C7	20% F1	6,82% Beschl. 33 (0,3%)		4,9	14,2			
99	50% C7	50% F1	6,82% Beschl. 33 (0,3%)		2,7	6,6			

[0183] Die Ergebnisse der Mörtelprüfungen in Tabelle 8 werden im folgenden Kapitel erörtert.

[0184] Hier wurde nur eine Beschleunigerzusammensetzung (Beschl. 33) geprüft. Für beide hier geprüften Zemente, für jeden Grad von Zementersatz (0%, 20%, 30%, 50%) und für alle hier geprüften SCM (die Schlacken und die Flugasche) ist die bei Zusatz der Beschleunigerzusammensetzung 33 erhaltene Festigkeitsentwicklung nach 8 und 10 Stunden immer besser als die entsprechende Mischung ohne die Beschleunigerzusammensetzung. Ebenso ist die Festigkeitsentwicklung nach 24 Stunden entweder vergleichbar oder besser. Es versteht sich, dass nur Mörtelmischungen mit dem gleichen Zementfaktor miteinander verglichen werden können. So können beispielsweise nur die Mörtelmischungen 49, 52 und 55 verglichen werden. In diesem Fall zeigen die Mörtelmischungen 55 und 52 (mit erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen) eine schnellere Festigkeitsentwicklung als die Referenzmörtelmischung 49.

Erstarrungsbeschleuniger in Fliesenmörtelmischungen

[0185] In derartigen Mischungen enthält der Mörtel eine bestimmte Menge an aluminiumreichem Zement

(CAC). Im Allgemeinen verhindert die extrem hohe Reaktivität des Aluminiumoxidzements, sobald er mit Wasser vermischt wird, eine einfache Handhabung derartiger Mörtelmischungen. Zur Lösung dieses Problems werden die Mischungen zur Erhöhung des Verarbeitbarkeitszeitraums mit einer kleinen Menge an Verzögerer versetzt. Verzögerer haben auch Nachteile wie schlechte mechanische Eigenschaften von Mörteln und werden daher mit einigen Beschleunigern kombiniert. Bei dem Beschleuniger handelt es sich in derartigen Mischungen des Standes der Technik typischerweise um Li_2CO_3 .

Herstellung von Fliesenmörteln:

[0186] Es werden die folgenden Bestandteile verwendet:

800 g Zement

1200 g Normsand

[0187] Beschleuniger werden in Prozent Feststoff, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert.

[0188] Verzögerer werden in Prozent, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert.

[0189] Der Wasserzementwert beträgt 0,46 oder 0,5 und ist innerhalb der gleichen Serie konstant. Das mit dem Beschleuniger zugegebene Wasser muss vom Anmachwasser abgezogen werden. Der Beschleuniger und der Verzögerer werden in das Anmachwasser eingemischt. Es wurden drei verschiedene Portland-Zemente in Kombination mit einem aluminiumreichen Zement geprüft. Die Erstarrungszeit wurde gemäß der Norm DIN EN 196-3 gemessen.

Ergebnisse:

[0190] Die Ergebnisse der Fliesenmörtelprüfungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Referenzmörtelmischungen (in Tabelle 9), die keinen Beschleuniger enthalten, sind 100, 104 und 108. Die Mörtelmischungen (Vergleichsbeispiele), die Beschleuniger des Standes der Technik enthalten, sind 101, 105, 109. Mörtelmischungen mit den im vorliegenden Patent beanspruchten erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen sind 102, 103, 106, 107, 110, 111.

Tabelle 9: Mörtelprüfungsergebnisse in Fliesenmörtelmischungen:

C 52.5R A:	HeidelbergCement Milke
C 52.5R B:	Dyckerhoff Geseke
C 42.5R:	Dyckerhoff Weiß
CAC:	Kerneos Secar 51

[0191]

ID-Mischung	Zementmischung	Verzögerer	Beschleuniger	W/Z	Erstarungsbeginn (min)	Erstarungsende (min)	Erstarungszeit [min]
100	90% C 52.5R A + 10% CAC	0,33% Weinsäure		0,46	88	99	11
101	90% C 52.5RA + 10% CAC	0,33% Weinsäure	0,14% Li ₂ CO ₃	0,46	94	113	19
102	90% C 52.5R A + 10% CAC	0,33% Weinsäure	2,5% Beschl. 5 (0,2%)	0,46	49	57	8
103	90% C 52.5R A + 10% CAC	0,33% Weinsäure	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	0,46	33	39	6
104	90% C 52.5R B + 10% CAC	0,33% Weinsäure		0,46	52	61	9
105	90% C 52.5R B + 10% CAC	0,33% Weinsäure	0,14% Li ₂ CO ₃	0,46	90	132	42
108	90% C 52.5R B + 10% CAC	0,33% Weinsäure	2,5% Beschl. 5 (0,2%)	0,46	50	55	5
107	90% C 52.5R B + 10% CAC	0,33% Weinsäure	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	0,46	35	42	7
108	90% C 42.5R + 10% CAC	0,39% Zitronensäure		0,5	49	55	6
109	90% C 42.5R + 10% CAC	0,38% Zitronensäure	0,155% Li ₂ CO ₃	0,5	39	46	7
110	90% C 42.5R + 10% CAC	0,38% Zitronensäure	2,5% Beschl. 5 (0,2%)	0,5	32	39	7
111	90% C 42.5R + 10% CAC	0,38% Zitronensäure	4,3% Beschl. 5 (0,35%)	0,5	45	51	6

Mörtelmischungen Nr. 100 bis 103 (mit Portland-Zement Milke, mit Weinsäure verzögert, W/Z = 0,46)

[0192] Die erfindungsgemäßen Mischungen 102 und 103 zeigen eine Verringerung der Erstarrungszeit im Vergleich zu den Referenzmischungen (100) sowie im Vergleich zu der mit dem Erhärtungsbeschleuniger des Standes der Technik (Li₂CO₃) beschleunigten Mörtelmischung (Mörtelmischung 101). Es fällt auch auf, dass das Auftreten der Erstarrung mit der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzung Beschl. 5 viel früher auftritt. Die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung fungiert auch als Erstarrungsbeschleuniger. Dies ist bei Fliesenklebermörteln ein großer Vorteil, da die Fliese durch eine schnelle Erstarrung auch bei vertikalen Anwendungen (Wandanwendungen) an der Wand klebt.

Mörtelmischungen Nr. 104 bis 107 (mit Zement Portland-Zement Geseke, mit Weinsäure verzögert, W/Z = 0,46)

[0193] Die gleichen Schlussfolgerungen wie oben können für einen anderen Zement gezogen werden. Es kann geschlussfolgert werden, dass die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung hinsichtlich des Zementtyps robust ist, was eine geschätzte Qualität darstellt. Im Einzelnen beschleunigt die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung (Mischungen 109, 107) die Erstarrungszeit und den Beginn der Erstarrung im Vergleich zur Referenz (104) und im Vergleich zu der Formulierung mit dem Erhärtungsbeschleuniger des Standes der Technik (105).

Mörtelmischungen Nr. 108 bis 111 (mit Zement Portland-Zement Dyckerhoff Weiß, mit Zitronensäure verzögert, W/Z = 0,5)

[0194] Hier liegen die Erstarrungszeitwerte für alle Mischungen nah beieinander. Trotzdem erscheint es im Hinblick auf die Kosten des Li₂CO₃ immer noch vorteilhaft, die erfindungsgemäße Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung im Vergleich zu dem Beschleuniger des Standes der Technik zu verwenden.

[0195] Der durch die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung gegebene Erstarrungsbeschleuni-

gereffekt wird im Gegensatz zu den Referenzmischungen und auch im Gegensatz zu Mischungen mit Li_2CO_3 konstant gehalten. In der Tat hängen hier die Erstarrungszeitwerte beim Vergleich der Mischungen mit den erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen (103, 107 und 111) relativ nicht vom Zementtyp oder vom gewählten Verzögerer ab, was auch einen Robustheitsvorteil hinsichtlich der gesamten Formulierung des Mörtels erbringt.

Spezialmörtel:

[0196] Hierbei handelt es sich typischerweise um Mörtelmischungsausgestaltungen, bei denen die Formulierung aufgrund der Komplexität aller geforderten Eigenschaften komplex ist. Einige für diese Formulierung notwendigen Komponenten haben in der Regel Nachteile bezüglich der Erstarrung und der Festigkeitsentwicklung dieser Mörtelmischungen.

Zubereitung Nr. 1 (leichter Fliesenkleber).

[0197] Es wird der folgende Trockenmörtel hergestellt (Pulver):

70 Gew.-% CEM I 52,5R gemäß EN 197,
 20 Gew.-% Blähglas-Blind-Füllstoff „Poraver“, Poraver
 4 Gew.-% Kalksteinpulver „Omyacarb 5 GU“, Omya
 4 Gew.-% Styrol-Acryl-Copolymer „Acronal® 6029“, BASF
 1 Gew.-% Methylhydroxyethylzellulose, 10.000 cps „Walocel® MW 10.000 PF 40“, Wolff
 0,5 Gew.-% Zellulosefaser „Arbocel® ZZC 500“, Rettenmaier
 0,5 Gew.-% Bentonitton „Optibent CP“, Südchemie

[0198] Das Pulver wird mit der richtigen Menge Wasser zur Erreichung eines Wasser:Pulver-Gesamtverhältnisses von 0,5 für alle Mischungen und eventuell einem Beschleuniger vermischt.

Ergebnisse:

[0199] In einer derartigen leichten Fliesenkleberzubereitung ohne Beschleuniger (Referenzmischung) wird die Erstarrung 23 Stunden nach dem Mischen mit Wasser beobachtet und dauert 5 Stunden. Durch Zugabe von Beschleuniger des Standes der Technik, bei dem es sich um Kalziumformiat handelt, in einer Menge von 2,85 Gew.-%, bezogen auf das Zementgewicht, beginnt die Erstarrung 8 Stunden nach dem Mischen und dauert 4,5 Stunden. Beim Mischen mit 12,3 Gew.-% des Beschleunigers 5 (1% Aktivfeststoffgehalt) beginnt die Erstarrung erst nach 4 Stunden und dauert 4,5 Stunden. Beim Mischen mit 24,6 Gew.-% des Beschleunigers 5 (2% Aktivgehalt) beginnt die Erstarrung bereits nach 3 Stunden und dauert 1,5 Stunden. Die erfindungsgemäße Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung zeigt eine Verbesserung der Erstarrungszeit im Vergleich zur Referenz und im Vergleich zu einer größeren Menge von Kalziumformiat (bezogen auf Aktivfeststoffgehalt) bei leichten Fliesenklebermörtelmischungen.

Zubereitung Nr. 2 (leichter Reparaturmörtel)

[0200] Der folgende Trockenmörtel wird hergestellt und bildete das Pulver:

45 Gew.-% CEM I 42,5R gemäß EN 197
 35 Gew.-% Quarzsand 0,5–1 mm, Euroquarz
 8 Gew.-% leichter Füllstoff „Fillite 500“, Trelleborg
 5 Gew.-% amorphes Siliziumdioxid, Elkem
 4 Gew.-% Kalksteinpulver „Omyacarb 10 AL“, Omya
 2 Gew.-% Styrol-Acryl-Copolymer „Acronal 6095“, BASF
 0,5 Gew.-% Melaminsulfonat „Melment F 10“, BASF
 0,5 Gew.-% Bentonitton „Gentone LT“, Rockwood

[0201] Das Pulver wird mit der richtigen Menge Wasser zur Erreichung eines Wasser:Pulver-Gesamtverhältnisses von 0,2 für alle Mischungen und eventuell einen Beschleuniger gemischt.

Ergebnisse:

[0202] In einer derartigen leichten Reparaturmörtelzubereitung ohne Beschleuniger (Referenzmischung) betragen die Druckfestigkeiten 10 und 24 Stunden nach dem Mischen mit Wasser 3,4 MPa bzw. 18,4 MPa. Zu den gleichen Zeiten betragen die Biegefestigkeiten 0,9 und 3,9 MPa. Die Erstarrung beginnt nach 245 Minuten

und dauert 70 Minuten. Bei Zugabe von 15,1 Gew.-% der Beschleunigerzusammensetzung 5 (1,22% Aktivfeststoffgehalt) betragen die Druckfestigkeiten 10 und 24 Stunden nach dem Mischen mit Wasser 5,7 MPa bzw. 20,1 MPa. Zu den gleichen Zeiten betragen die Biegefestigkeiten 1,4 und 3,8 MPa. Die Erstarrung beginnt nach 220 Minuten und dauert 70 Minuten. In leichten Reparaturmörtelmischungen zeigt sich klar, dass die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung sowohl die Erstarrung als auch die Festigkeitsentwicklung verbessern kann.

Zubereitung Nr. 3 (hochfester Betonreparaturmörtel)

[0203] Es wird der folgende Trockenmörtel hergestellt:

35 Gew.-% CEM I 42,5R gemäß EN 197
 55 Gew.-% Quarzsand 0,1–1,4 mm, Sibelco
 4 Gew.-% amorphes Siliziumdioxid, Elkem
 3 Gew.-% Kalksteinpulver „Omyacarb 10 AL“, Omya
 1 Gew.-% Styrol-Acryl-Polymer „Acronal® 6031“, BASF
 0,5 Gew.-% Polycarboxylat „Melflux“ BASF
 0,5 Gew.-% Ton „Pansil“, Omya

[0204] Das Pulver wird mit der richtigen Menge Wasser zur Erreichung eines Wasser:Pulver-Gesamtverhältnisses von 0,15 für alle Mischungen und gegebenenfalls einem Beschleuniger gemischt.

Ergebnisse:

[0205] In einer derartigen hochfesten Betonreparaturmörtelzubereitung ohne Beschleuniger (Referenzmischung) betragen die Druckfestigkeiten 12 Stunden und 3 Tage nach dem Mischen mit Wasser 6 MPa bzw. 35,2 MPa. Zu den gleichen Zeiten betragen die Biegefestigkeiten 1,6 und 4,4 MPa. Die Erstarrung beginnt nach 200 Minuten und dauert 80 Minuten. Bei Zugabe von 10,9 Gew.-% der Beschleunigerzusammensetzung 5 (0,88% Aktivfeststoffgehalt) betragen die Druckfestigkeiten 12 Stunden und 3 Tage nach dem Mischen mit Wasser 21,3 MPa bzw. 45,5 MPa. Zu den gleichen Zeiten betragen die Biegefestigkeiten 4 und 4,9 MPa. Die Erstarrung beginnt nach 70 Minuten und dauert 25 Minuten. In hochfesten Betonreparaturmörtelmischungen zeigte sich klar, dass die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung sowohl die Erstarrung als auch die Festigkeitsentwicklung verbessern kann.

Mörtelprüfungen „verzögerte Festigkeitsverbesserung“ (für Transportbeton)

[0206] Anwendungen wie Transportbetone erfordern eine bestimmte Verarbeitbarkeitszeit, die hauptsächlich von der Zeit für den Transport des frischen Betons zum Einsatzort abhängt. Die Verwendung der Beschleunigerzusammensetzung kann vorteilhafterweise mit einigen Verzögerern kombiniert werden, um den Verarbeitungszeitraum zu verlängern und somit die Zunahme der mechanischen Eigenschaften von Beton wie gewünscht aufzuschieben. Die Verarbeitbarkeit wird in der Regel durch die Messung des „Slump Flow“ abgeschätzt. Für eine annehmbare Verarbeitbarkeit muss der Slump Flow im Bereich von etwa 22–18 cm über einen Zeitraum von 1,5–2 Stunden nach Mischen von Wasser und Zement gehalten werden.

Zubereitung:

[0207] Es werden die folgenden Bestandteile verwendet:

211,5 g Gesamtwasser
 450 g Zement
 1350 g Normsand.

[0208] Beschleuniger in Prozent getrockneter Feststoff, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert.

[0209] Es wurde ein Fließmittel Glenium® SKY519 (erhältlich von BASF Construction Chemicals GmbH) verwendet; die Dosierung wird für jede Mörtelmischung so eingestellt, dass sich ein Slump von etwa 20 cm ergibt. Die Dosierung an Glenium® SKY519 wird in Prozent Lösung, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt.

[0210] In Kombination mit dem Beschleuniger wurde ein Verzögerer Delvo® Crete T (VZ) (erhältlich von BASF Construction Polymers GmbH) verwendet, um den Slump über einen Zeitraum von 2 Stunden bei etwa 20 cm zu halten. Die Dosierung wird in Prozent Lösung, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt. Bei Delvo® Crete T handelt es sich um einen Verzögerer, der als Hauptkomponenten 1,3 Gew.-% Zitronensäure und 4,7

Gew.-% H_3PO_3 enthält.

[0211] Hierbei wurden zwei verschiedene Zemente verwendet:
Bernburg CEM I 42,5R (17.10.2008), Schwenk
Le Havre 52,5N (11.06.2007), Lafarge

[0212] Der Wasserzementwert ist immer konstant, $W/Z = 0,47$. Dies bedeutet, dass das gegebenenfalls mit der Beschleunigerzusammensetzung, gegebenenfalls mit dem Verzögerer und mit dem Fließmittel zugegebene Wasser vom Anmachwasser abgezogen werden muss. Die Beschleunigerzusammensetzung, die Fließmittel und eventuell der Verzögerer werden mit dem Anmachwasser vermischt. Die Beschleunigerzusammensetzung wird wie üblich in Gew.-% Lösung, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert. Kalziumnitrat-tetrahydratpulver von der Firma VWR (Reinheit 99,5%) (Beschleuniger des Standes der Technik) wird in Prozent wasserfreier Kalziumnitratfeststoff, bezogen auf das Zementgewicht, dosiert.

[0213] Die Slump Flows wurden mit einem Kegel mit einem Maximaldurchmesser von 10 cm, einem Minimaldurchmesser von 7 cm und einer Höhe von 6 cm gemessen, wie es in der Norm EN 1015-3 beschrieben ist.

Ergebnisse:

[0214] Die Referenzmörtelmischungen ohne Beschleuniger (Referenzmischungen) sind die Mischungen 114, 117 (Tabelle 10). Die Betonmischungen, die Beschleuniger des Standes der Technik (Kalziumhydrat) enthalten und hier als Vergleichsbeispiele verwendet werden, sind die Mischungen 116, 119. Die Mörtelmischungen mit den im vorliegenden Patent beanspruchten Beschleunigerzusammensetzungen sind die Mischungen 115, 118.

Tabelle 10: Mörtelmischungszusammensetzungen und Mörteltestergebnisse:

ID-Mischung	114	115	116	117	118	119	
	Referenz	Mit 4,3% Beschl. 5	1% Ca(NO ₃) ₂	Referenz	Mit 4,3% Beschl. 5	1% Ca(NO ₃) ₂	
Normsand	1350	1350	1350	1350	1350	1350	Mörtelzusammensetzungen [g]
Zement Bernburg CEM I 42,5R	450	450	450				
Zement Le Havre CEM I 52,5N				450	450	450	
WASSER	208,13	191,16	206,76	209,48	193,62	208,45	
Glenium SKY 519 (25% s.c.)	4,50	3,06	3,60	2,70	0,54	1,35	
Beschleuniger 5	-	21,28	-	-	21,28	-	
DELVOCRETE (19% s.c.)	-	1,66	-	-	0,95	-	
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (99% s.c.)	-		6,54	-	-	6,54	
Slump bei 0 min	19,6	17,6	20,1	22,1	21,8	21,8	SLUMPS [cm]
Slump bei 30 min	20,2	21,5	23,5	21,8	20,9	20,7	
Slump bei 60 min	20,4	22,9	21,4	20,0	19,5	18,1	
Slump bei 120 min	20,7	21,9	16,8	18,5	17,3	14,9	
Biegefestigkeit 8h	-0	0,451	0,546	-0	1,506	0,951	Mechanische Leistungsfähigkeit [MPa]
Biegefestigkeit 10h	0,315	0,969	0,986	0,704	2,375	1,708	
Biegefestigkeit 16h	1,631	3,67	3,06	3,54	4,97	3,90	
Biegefestigkeit 24h	1,717	4,95	5,49	5,21	4,96	5,09	
Biegefestigkeit 48h	6,49	5,9	6,85	6,63	6,21	6,49	
Druckfestigkeit 8h	-0	1,37	1,65	-0	5,00	3,17	
Druckfestigkeit 10h	1,13	3,33	3,49	1,73	9,39	6,36	
Druckfestigkeit 16h	5,74	14,61	11,34	14,67	21,7	17,12	
Druckfestigkeit 24h	16,09	22,55	18,96	21,7	26,8	22,0	
Druckfestigkeit 48h	32,9	36,3	36,9	37,3	39,5	38,0	

Zement Bernburg, Mischungen 114, 115 und 116:

[0215] Für die drei Mischungen werden die Slump-Werte während der 1,5 Stunden-2 Stunden auf einem annehmbaren Plateau gehalten, wie es in der Regel gefordert ist. Die Biegefestigkeiten und Druckfestigkeiten werden durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzung 5 (Mischung 115) im Vergleich zur Referenzmischung (Mischung 114) und zu der beschleunigten Mischung des Standes der Technik (116) verbessert, insbesondere nach 16 Stunden. Dieses Ergebnis bedeutet, dass die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung vorteilhaft mit einem Verzögerer kombiniert werden kann, um die Zunahme der mechanischen Eigenschaften aufzuschieben. Es ist außerdem von großer vorteilhafter Bedeutung, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzung die Verarbeitungseigenschaften von frischen Betonen in sehr frühem Alter (<2 Stunden) nicht behindert, was bei einigen Transportbetonanwendungen eine zwingende Notwendigkeit darstellt.

Zement Le Havre, Mischungen 117, 118 und 119:

[0216] Die Schlussfolgerungen sind hier die gleichen wie oben, die Änderung des Zements hat keinen maß-

geblichen Einfluss auf das Verhalten des erfindungsgemäßen Erhärtungsbeschleunigers, die Mischung 118 zeigt die besten mechanischen Eigenschaften. Der auf die Beschleunigerzusammensetzung zurückzuführende Effekt ist hinsichtlich des Zements robust. Es wird festgestellt, dass die Festigkeitszunahme nach nur 8 Stunden auftritt und bereits viel besser ist als die Leistungsfähigkeit des Beschleunigers des Standes der Technik (119).

Effekt auf die Zementhydratation, gemessen durch Wärmeflusskalorimetrie (Proben M1 bis M3 von Tabelle 3)

(Proben erhalten aus einer Kalziumverbindung und einer siliziumdioxidhaltigen Komponente)

[0217] Die Synthesedetails der Proben M1 bis M3 (M2 und M3 sind erfindungsgemäß, M1 ist ein Vergleichsbeispiel ohne Kammpolymer) sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Einfluss der Erhärtungsbeschleuniger wurde an dem Zement Karlstadt 42.5R durch Messung der Wärmefreisetzung durch Wärmeflusskalorimetrie geprüft. Die Beschleunigersuspension wurde mit dem Anmachwasser vermischt, wonach die erhaltene Suspension mit 20 g des Zements gemischt wurde. Der Wasserzementwert (w/c) wurde auf 0,32 eingestellt. Die Dosierung der zu prüfenden Beschleuniger wird in Gewichtsprozent Feststoffgehalt, bezogen auf das Zementgewicht, ausgedrückt. Die Wärmeflusskurven sind in [Fig. 3](#) wiedergegeben. Der Zusatz des in der Erfindung beschriebenen Erhärtungsbeschleunigers beschleunigt den Beschleunigungszeitraum (definiert in H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2. Auflage, S. 212ff). Der Effekt ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

[0218] [Fig. 3](#): Wärmeflusskurven der Hydratation von Karlstadt-Zement

[0219] Die Wärmeflusskurve **1** repräsentiert die Blindprobe (nur Karlstadt-Zement), die Kurven **2** bis **4** zeigen die Ergebnisse für Karlstadt-Zement mit Zusatz von 0,6 Gew.-% des jeweiligen Beschleunigers (Kurve **2**: Beschl. M1, nicht erfindungsgemäß, Kurve **3**: Beschl. M2 und Kurve **4**: Beschl. M3).

Tabelle 11: Zeit des miniMahlen Wärmeflusses und erstes Wärmeflussmaximum im Haupthydratationszeitraum gemäß Figur 3.

Probe	Min [h]	1. Max [h]	Δ [h]	Beschleunigung [%]
Karlstadt ohne Beschl.	1,7	9,4	7,7	± 0
+0.6 Gew.-% Beschl. M1	1,2	8,3	7,1	-8
+0.6 Gew.-% Beschl. M2	1,1	6,7	5,6	-27
+0.6 Gew.-% Beschl. M3	1,1	6,7	5,6	-27

Mörtelprüfung – Druckfestigkeit und Zugfestigkeit

[0220] Die Druckfestigkeit und Zugfestigkeit wurden an Mörteln gemessen, die aus den folgenden Bestandteilen gemäß EN 196-1 hergestellt wurden:

225 g Gesamtwasser

450 g Zement

1350 g Normsand

[0221] Der erfindungsgemäße Beschleuniger wurde vor der Zugabe zum Zement mit dem Anmachwasser vermischt. Wasser aus der Beschleunigersuspension wird in den Gesamtwassergehalt einbezogen.

[0222] Die Zugabe des Beschleunigers ist in Aktivfeststoffgehalt (Kalziumsilikathydrat) in der Beschleunigersuspension, bezogen auf den Zementgehalt des Mörtels, angegeben.

[0223] Stahlformen werden mit der Mörtelmischung gefüllt und wurden dann bei 20°C gehärtet.

[0224] Die Messungen der Druckfestigkeit und Biegefestigkeit wurden nach 6 h, 10 h und 24 Stunden durchgeführt.

Tabelle 12: Mörtelprüfungsergebnisse

ID	Beschleuniger	Druckfestigkeit [N/mm ²]			Biegefestigkeit [N/mm ²]		
		6 h	10 h	24 h	6 h	10 h	24 h
1	-	~0	3,0	18,1	~0	0,78	4,25
2	+0.35 Gew.-% Beschl. M1	1,0	3,1	18,7	0,24	0,83	4,23
3	+0.35 Gew.-% Beschl. M2	1,8	4,6	19,9	0,30	1,31	3,97
4	+0.35 Gew.-% Beschl. M3	~0	4,0	19,5	0,20	1,17	4,51

[0225] Die Mörtelprüfungsergebnisse zeigen, dass eine erhebliche Verbesserung sowohl der Druckfestigkeit als auch der Frühbiegefestigkeit erhalten werden konnte.

Messung der Wassereindringtiefe

[0226] Die Messung der Wassereindringtiefe ist ein guter Einblick darin, wie ein zementartiges Material Schädigungen aus der Umgebung, beispielsweise Auslaugung, Verwitterung oder Sulfatangriff, widerstehen kann. Sie zeigt daher, wie das Material gegenüber dem Eindringen von aggressiven Mitteln undurchlässig sein kann. Eine Abnahme der Wassereindringtiefe liefert daher Informationen über die Beständigkeit des Betons. Eine lange Beständigkeit ist eine sehr wichtige Qualität, die von Betonherstellern und Bauunternehmern gefordert wird.

Ergebnisse:

[0227] Mischung 1 besteht aus:

5 kg Bernburg CEM I 42,5R
12,21 kg Sand 0/4
3,55 kg Wasser.

[0228] Mischung 2 besteht aus:

5 kg Bernburg CEM I 42,5R
12,21 kg Sand 0/4
3,55 kg Wasser und
250 g der Beschleunigerzusammensetzung Beschl. 5. Dies repräsentiert 5 Gew.-% der Suspension von Beschl. 5, bezogen auf das Zementgewicht. In beiden Mischungen muss der Wasserzementwert konstant sein. Das mit dem Beschleuniger zugegebene Wasser muss vom Anmachwasser abgezogen werden.

[0229] Die Wassereindringtiefen werden gemäß der DIN EN 12390-8 gemessen, jedoch mit dem Unterschied, dass die Messung nach 14 Tagen und nicht nach mehr als 28 Tagen durchgeführt wurde. Für die Referenzmischung 1 wird eine mittlere Tiefe von 4,2 cm erhalten, wohingegen für die Mischung 2, die die erfindungsgemäße Beschleunigerzusammensetzung erhält, die mittlere Tiefe nur 2,7 cm beträgt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen überraschenderweise eine erhebliche Verringerung und Verbesserung der Wasserpenetration von mit diesen Beschleunigern hergestellten zementartigen Materialien ermöglicht. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzungen besteht darin, dass sie einen Angriff auf Beton durch aggressive Mittel besser verhindern und demzufolge die Beständigkeit von Beton verbessern kann.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 02/070425 [0005]
- EP 1138697 B1 [0009]
- US 5158996 [0049]
- US 20080108732 A1 [0059, 0059]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EN 934-2 [0011]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Release 2009, 7. Auflage, DOI 10.1002/14356007.a23_583.pub3 [0041]
- Saito, F.; Mi, G., Hanada, M.: Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding, Solid State Ionics, 1997, 101–103, S. 37–43 [0089]
- H. Cölfen, 'Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles', in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), S. 67–88 [0093]
- <http://www.analyticalultracentrifugation.com/default.htm> [0094]
- DIN EN 12390-8 [0124]
- DIN-EN 12390 [0142]
- DIN-EN 12390-2 [0146]
- DIN-EN 12390 [0159]
- DIN-EN 12390 [0161]
- Norm EN 196-1. [0169]
- DIN EN 196-3 [0189]
- EN 197 [0197]
- EN 197 [0200]
- EN 197 [0203]
- EN 1015-3 [0213]
- H. F. W. Taylor (1997): Cement Chemistry, 2. Auflage, S. 212ff [0217]
- EN 196-1 [0220]
- DIN EN 12390-8 [0229]

Schutzansprüche

1. Erhärtungsbeschleuniger-Zusammensetzung herstellbar durch Umsetzung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Kalziumverbindungen mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymer enthaltende wässrige Lösung verwendet wurde, die zusätzlich die wasserlösliche Kalziumverbindung und die wasserlösliche Silikatverbindung in gelöster Form enthielt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung der wasserlöslichen Kalziumverbindung und eine Lösung der wasserlöslichen Silikatverbindung zu der wässrigen Lösung gegeben wurden, welche ein wasserlösliches Kammpolymer enthielt, welches als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignet ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungen verwendet wurden, von denen mindestens eine, die die wasserlösliche Kalziumverbindung oder die wasserlösliche Silikatverbindung enthielten, ein wasserlösliches Kammpolymer enthielten, das als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignet ist.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine ein als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignetes wasserlösliches Kammpolymer enthaltende Lösung verwendet wurde, die eine wasserlösliche Kalziumverbindung oder eine wasserlösliche Silikatverbindung enthielt.

6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhalten wurde, indem die Zugabe der wasserlöslichen Kalziumverbindung und der wasserlöslichen Silikatverbindung zu der ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignetes wasserlösliches Kammpolymer enthaltenden wässrigen Lösung in einem Semibatch-Verfahren mit einem in Serie angeordneten ersten und zweiten Reaktor durchgeführt wurde, wobei der zweite Reaktor ursprünglich eine wässrige Lösung eines wasserlöslichen Kammpolymers enthielt, welches sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignet, und wobei der erste Reaktor mit der die wasserlösliche Silikatverbindung enthaltenden Lösung beaufschlagt wurde, und darüber hinaus mit der die wasserlösliche Kalziumverbindung enthaltenden Lösung und zusätzlich mit dem Inhalt des zweiten Reaktors, oder alternativ im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei dem die wasserlösliche Kalziumverbindung, die wasserlösliche Silikatverbindung und ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthaltende wässrige Lösung im ersten Reaktor gemischt wurden, und die resultierende Mischung in einen Mischflussreaktor (Mixed flow reactor) oder in einen Rohrreaktor (plug flow reactor) verbracht wurde.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt wurden:

- i) 0,01 bis 75, bevorzugt 0,01 bis 55 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% der wasserlöslichen Kalzium-Verbindung,
- ii) 0,01 bis 75, bevorzugt 0,01 bis 55 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% der wasserlöslichen Silikatverbindung,
- iii) 0,001 bis 60, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% des wasserlöslichen Kammpolymers,
- iv) 24 bis 99, bevorzugt 50 bis 99 Gew.-%, mehr bevorzugt 70 bis 99 Gew.-% an Wasser.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zu ihrer Herstellung verwendete wässrige Lösung neben Silikat- und Kalziumionen noch weitere gelöste Ionen enthielt, welche bevorzugt in Form von gelöstem Aluminiumchlorid und/oder gelöstem Magnesiumchlorid bereitgestellt wurden.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Kalziumverbindung vorlag als Kalziumchlorid, Kalziumnitrat, Kalziumformiat, Kalziumacetat, Kalziumbicarbonat, Kalziumbromid, Kalziumcarbonat, Kalziumcitrat, Kalziumchlorat, Kalziumfluorid, Kalziumgluconat, Kalziumhydroxid, Kalziumhypochlorid, Kalziumiodat, Kalziumiodid, Kalziumlactat, Kalziumnitrit, Kalziumoxalat, Kalziumphosphat, Kalziumpropionat, Kalziumsilikat, Kalziumstearat, Kalziumsulfat, Kalziumsulfat-Hemihydrat,

Kalziumsulfat-Dihydrat, Kalziumpulid, Kalziumtartrat, und/oder Kalziumaluminat, Trikalziumsilikat und/oder Dikalziumsilikat.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Kalziumverbindung als Kalziumcitrat, Kalziumtartrat, Kalziumformiat und/oder Kalziumsulfat vorlag.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Kalziumverbindung als Kalziumchlorid und/oder Kalziumnitrat vorlag.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Silikatverbindung vorlag als Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Wasserglas, Aluminiumsilikat, Trikalziumsilikat, Dikalziumsilikat, Kalziumsilikat, Kieselsäure, Natriummetasilikat und/oder Kaliummetasilikat.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in Wasser lösliche Silikatverbindung vorlag als Natriummetasilikat, Kaliummetasilikat und/oder Wasserglas.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei ihrer Herstellung mindestens ein weiterer Verfahrensschritt anschloss, in dem wasserlösliche Alkalimetallionen von der Härtungsbeschleunigerzusammensetzung durch Kationenaustauscher und/oder wasserlösliche Nitrationen und/oder Chloridionen von der Härtungsbeschleunigerzusammensetzung durch Anionenaustauscher entfernt wurden.

15. Erhärtungsbeschleuniger, herstellbar durch Reaktion einer Kalziumverbindung, vorzugsweise eines Kalziumsalzes und insbesondere eines wasserlöslichen Kalziumsalzes, mit einer Siliziumdioxid-haltigen Verbindung unter alkalischen Bedingungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Kammpolymers durchgeführt wird, welches als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignet ist.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kalziumverbindung um Kalziumhydroxid und/oder Kalziumoxid handelte.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumdioxid-haltige Verbindung ausgewählt wird, aus der Gruppe Mikrosilika, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Hochofenschlacke und/oder Quarzsand.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem pH-Wert > 9 durchgeführt wurde.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des Kalziumanteils der Kalziumverbindung zum Silicium der Siliziumdioxid-haltigen Verbindung 0,6 bis 2 und vorzugsweise 1,1 bis 1,8 betrug.

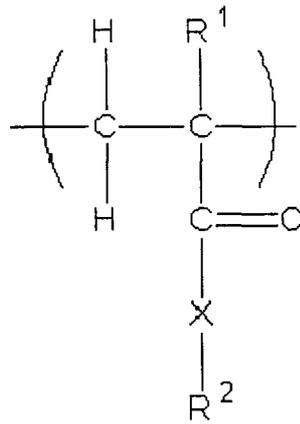
20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zur Summe der Kalziumverbindung und der Siliziumdioxid enthaltenden Komponente 0,2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 4 bis 6 betrug.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte wasserlösliche und sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende Kammpolymer als Copolymer vorlag, welches Etherfunktionen sowie Säurefunktionen aufweisende Seitenketten an der Hauptkette enthält.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete wasserlösliche und sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende Kammpolymer als ein Copolymer vorlag, welches durch radikalische Polymerisation in Anwesenheit von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt wurde, so dass insgesamt mindestens 45 mol-%, bevorzugt mindestens 80 mol% aller Struktureinheiten des Copolymers durch Einpolymerisation von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt wurden.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Copolymer enthält, welches eine durch Einpolymerisation des Säuremonomers erhältliche Struktureinheit aufweist, die einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) entspricht:

(Ia)



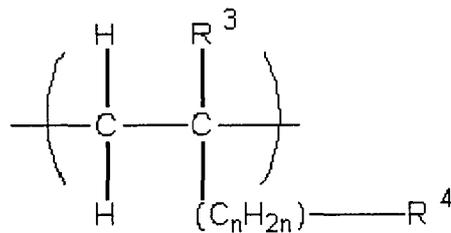
mit

R^1 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch $NH-(C_nH_{2n})$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 und/oder $O-(C_nH_{2n})$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

R^2 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ und/oder para-substituiertes $C_6H_4-SO_3H$, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R^2 durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



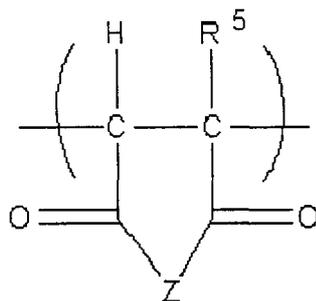
mit

R^3 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

$n = 0, 1, 2, 3$ oder 4

R^4 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ und/oder para-substituiert vorliegendes $C_6H_4-SO_3H$;

(Ic)

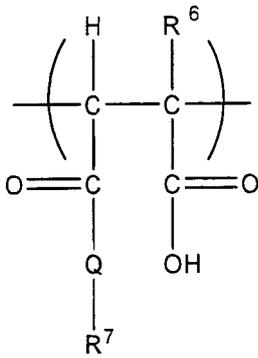


mit

R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

(Id)



mit

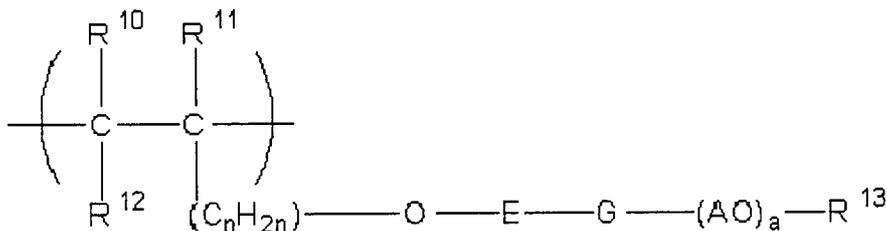
R⁶ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe;

Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

R⁷ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, (C_nH_{2n})-SO₃H mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OH mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ und/oder (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R⁹ mit m = 0, 1, 2, 3 oder 4, e = 0, 1, 2, 3 oder 4, A' = C_{x'}H_{2x'} mit x' = 2, 3, 4 oder 5 und/oder CH₂C(C₆H₅)H-, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R⁹ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe.

24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Copolymer enthält, welches eine durch Einpolymerisation des Polyethermakromonomers erhältliche Struktureinheit enthält, die einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) entspricht:

(IIa)



mit

R¹⁰, R¹¹ sowie R¹² jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₆ Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH₂-C₆H₁₀, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C₆H₄ und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

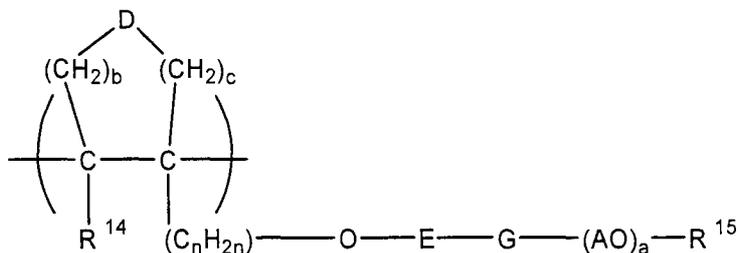
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 (bevorzugt x = 2) und/oder CH₂CH(C₆H₅);

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350 (bevorzugt 10–200);

R¹³ gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe, CO-NH₂, und/oder COCH₃;

(IIb)



mit

R^{14} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2 - C_6H_{10} , ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nichtvorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH, mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

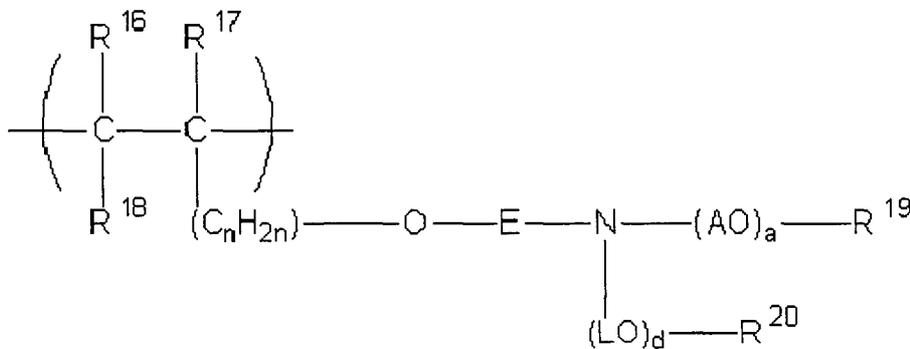
a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist: $b = 0, 1, 2, 3$ oder 4 sowie $c = 0, 1, 2, 3$ oder 4, wobei $b + c = 3$ oder 4, und

mit der Maßgabe dass wenn D NH und/oder O ist: $b = 0, 1, 2$ oder 3, $c = 0, 1, 2$ oder 3, wobei $b + c = 2$ oder 3;

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, $CO-NH_2$, und/oder $COCH_3$;

(IIc)



mit

R^{16} , R^{17} sowie R^{18} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2 - C_6H_{10} , ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2-CH(C_6H_5)$;

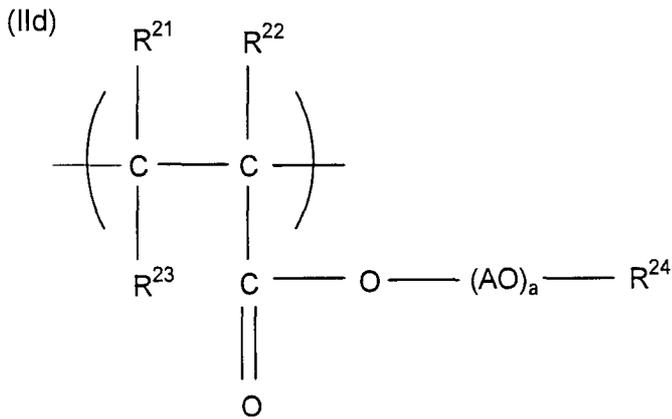
a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 2 bis 350;

d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

R^{19} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe,

R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Copolymer enthält, in das eine Struktur eingebracht wurde, indem ein Polyethermakromonomer in der Form polymerisierter Baueinheiten integriert wird, wobei die Struktureinheit folgender Formel (IIc) entspricht:



worin

R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H stehen und/oder einen unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_4 verzweigten Alkylgruppenrest stehen;

A) sind gleich oder verschieden und bedeuten C_xH_{2x} mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

a) sind gleich oder verschieden und stehen für eine ganze Zahl zwischen 2 und 350;

R^{24} sind gleich oder verschieden und stehen für H und/oder einen unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_4 Alkylrest.

26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie am Ort einer Betonherstellung hergestellt wurde, wobei die so hergestellte Härtingsbeschleunigerzusammensetzung im Anmachwasser eingesetzt wurde.

27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 26, herstellbar vorzugsweise an einem Ort der Betonherstellung, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Summe der wasserlöslichen Kalziumverbindung, der wasserlöslichen Silikatverbindung und des als Fließmittel für hydraulische Bindemittel enthaltenden Kammpolymers zu Wasser, vorzugsweise zum Anmachwasser, zwischen 1:1000 und 1:10, bevorzugt zwischen 1:500 und 1:100 beträgt.

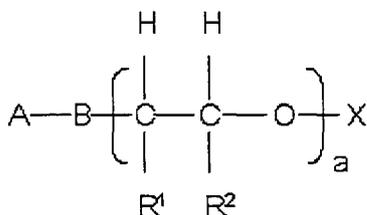
28. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass bei ihrer Herstellung in der wässrigen Lösung, welche ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer enthielt, Polykondensationsprodukte enthalten waren, enthaltend

(I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem eine Polyether-Seitenkette aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest und

(II) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem mindestens eine Phosphorsäure-Estergruppe und/oder eines seiner Salze aufweisenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest.

29. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Polykondensationsprodukt die Struktureinheiten (I) und (II) durch folgende allgemeine Formeln wiedergegeben werden:

(I)



mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

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

mit

$n = 2$, falls $B = N$, und $n = 1$, falls $B = NH$ oder O

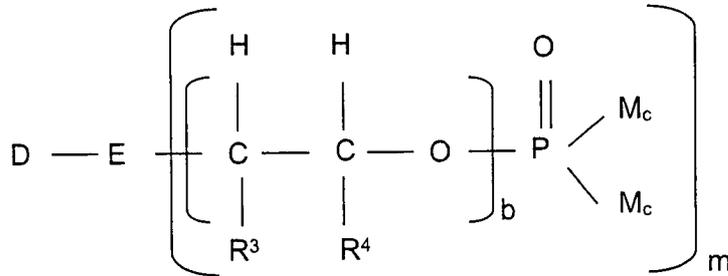
mit

R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

mit
a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit X
gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

(II)



worin

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

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

mit

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

mit

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

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

mit

M unabhängig voneinander ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder ein organisches Ammonsäure-Ion und/oder H,

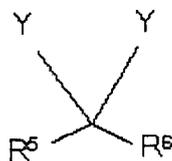
mit

$c = 1$ oder im Falle eines Alkali-Ions $= \frac{1}{2}$.

30. Zusammensetzung herstellbar nach einem der Ansprüche 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Struktureinheiten (I) zu (II) 1:10:10:1 beträgt.

31. Zusammensetzung, herstellbar nach einem der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Polykondensat eine weitere Struktureinheit (III) enthält, welche durch folgende Formel repräsentiert wird:

(III)



worin

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

mit

R^5 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 Atomen.

R^6 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 und R^6 in Struktureinheit (III) unabhängig voneinander gleich oder verschieden durch H, COOH und/oder Methyl repräsentiert werden.

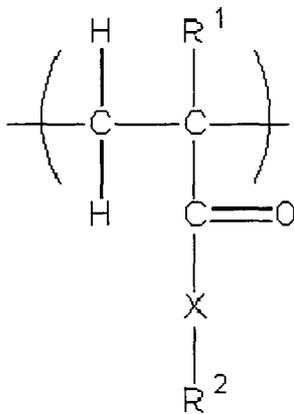
33. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Struktureinheiten [(I) + (II)]:(III) 1:0,8 bis 3 beträgt.
34. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass sie hergestellt wurde, indem die Reaktion zumindest teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt wird, welche ein viskositätserhöhendes Polymer enthält, welches ausgewählt worden ist aus der Gruppe der Polysaccharid-Derivate und/oder (Co-)Polymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht $M_w > 500.000$ g/Mol, mehr bevorzugt $> 1.000.000$ g/Mol, wobei die (Co-)Polymere Struktureinheiten tragen, welche vorzugsweise durch eine freie radikalische Polymerisation von nichtionischen (Met)Acrylamidmonomeren-Derivaten und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivaten abgeleitet sind.
35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim viskositätserhöhenden Polymer um ein Polysaccharid-Derivat gehandelt hat, welches ausgewählt wurde, aus der Reihe Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) und/oder (Co)Polymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von $M_w > 500.000$ g/mol, vorzugsweise $> 1.000.000$ g/mol, wobei die (Co)Polymere Struktureinheiten aufweisen, die vorzugsweise durch eine freie radikalische Polymerisation von nicht-ionischen (Meth)Acrylamidmonomer-Derivaten erhalten wurden, die ausgewählt worden sind aus der Reihe Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und/oder N-tert-Butylacrylamid und/oder Sulfonsäure-Monomer Derivative ausgewählt aus der Reihe 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, und/oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder den Salzen der genannten Säuren.
36. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass sie hergestellt wurde, indem die Reaktion zumindest teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt wird, die Aushärtungsbeschleuniger der Reihe Alkanolamine und vorzugsweise Triisopropanolamin und/oder Tetrahydroxyethylethylendiamin enthält.
37. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass sie hergestellt wurde, indem die Reaktion vollständig oder teilweise in Gegenwart einer wässrigen Lösung durchgeführt wird, welche Aushärtungsverzögerer enthält, welche ausgewählt worden sind aus der Reihe Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Phosphorsäure, Aminotrimethylenphosphorsäure, Ehtylendiaminotetra(methylen)phosphorsäure, Diethylentriaminpenta(methylen)phosphorsäure, einschließlich deren jeweiliger Salze, Pyrophosphate, Pentaborate, Metaborate und/oder Zucker.
38. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass sich seinem Herstellungsverfahren ein weiterer Verfahrensschritt anschließt, in dem der Aushärtungsbeschleuniger getrocknet wird, vorzugsweise durch Sprühtrocknung.
39. Zusammensetzung vorzugsweise in Form einer wässrigen Suspension eines Aushärtungsbeschleunigers, enthaltend ein sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes wasserlösliches Kammpolymer, sowie Kalziumsilikathydratpartikel mit einem Teilchendurchmesser < 500 nm, vorzugsweise < 300 nm, insbesondere < 200 nm, wobei die Teilchengröße des Kalziumsilikathydrats durch eine analytische Ultrazentrifugation bestimmt wird.
40. Zusammensetzung vorzugsweise in Form einer wässrigen Suspension eines Aushärtungsbeschleunigers gemäß Anspruch 39, wobei das Kalziumsilikathydrat in Form eines Foshagit, Hillebrandit, Xonotlit, Nekoit, Clinotobermorit, 9 Å – Tobermorit (Riversiderit), 11 Å – Tobermorit, 14 Å – Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Calcium Chondroit, Awillit, α – C₂SH, Dellait, Jaffeit, Rosenhahnit, Killalait und/oder Suolunit vorliegt.
41. Zusammensetzung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumsilikathydrat als Xonotlit, 9 Å-Tobermorit (Riversiderit), 11 Å – Tobermorit, 14 Å – Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Awillit und/oder Jaffeit vorliegt.
42. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 39 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Kalzium zu Silicium im Kalziumsilikathydrat 0,6 bis 2 und vorzugsweise 1,1 bis 1,8 beträgt.
43. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 39 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass das molare

Verhältnis von Kalzium zu Wasser im Kalziumsilikathydrat 0,6 bis 6, vorzugsweise 0,6 bis 2 und insbesondere 0,8 bis 2 beträgt.

44. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 39 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende wasserlösliche Kammpolymer als Copolymer vorliegt, welches an der Hauptkette Etherfunktionen und Säurefunktionen tragende Seitenketten aufweist.

45. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 39 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass das sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignende Kammpolymer als Copolymer vorliegt, welches durch eine freie radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Säuremonomers, vorzugsweise eines Karbonsäuremonomers und eines Polyethermakromonomers in der Form hergestellt werden kann, dass insgesamt mindestens 45 Mol-%, vorzugsweise mindestens 80 Mol-% aller Struktureinheiten des Copolymers durch Einbau eines Säuremonomers, vorzugsweise eines Karbonsäuremonomers und eines Polyethermakromonomers als polymerisierte Einheiten zugänglich sind.

46. Zusammensetzung nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass eine Struktureinheit im Copolymer hergestellt wurde, durch Einbau des Säuremonomers in Form einer Polymereinheit, wobei die Struktureinheit einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) entspricht:



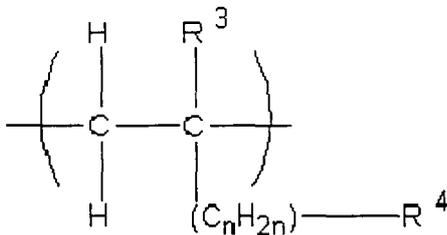
worin

R^1 gleich oder verschieden sind und für H und/oder einen unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_4 Alkylrest stehen;

X ist gleich oder verschieden und bedeutet $NH-(C_nH_{2n})$ worin $n = 1, 2, 3$ oder 4 und/oder $O-(C_nH_{2n})$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 und/oder eine nicht vorhandene Gruppe steht;

R^2 ist gleich oder verschieden und steht für OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ und/oder ein para-substituiertes $C_6H_4-SO_3H$, mit der Vorgabe, dass, falls X nicht verwirklicht, R^2 für OH steht;

(Ib)

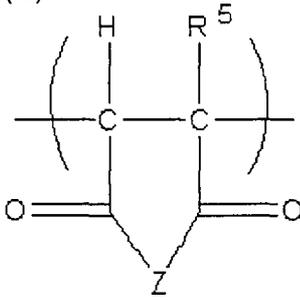


worin

R^3 gleich oder verschieden ist und für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe steht; $n = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ;

R^4 ist gleich oder verschieden und steht für SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ und/oder para-substituiertes $C_6H_4-SO_3H$;

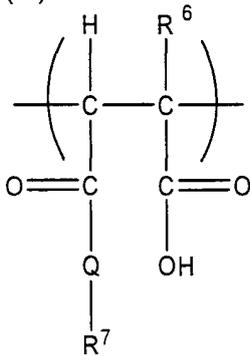
(lc)



worin

R^5 gleich oder verschieden ist und für H steht und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;
Z ist gleich oder verschieden und steht für O und/oder NH;

(ld)

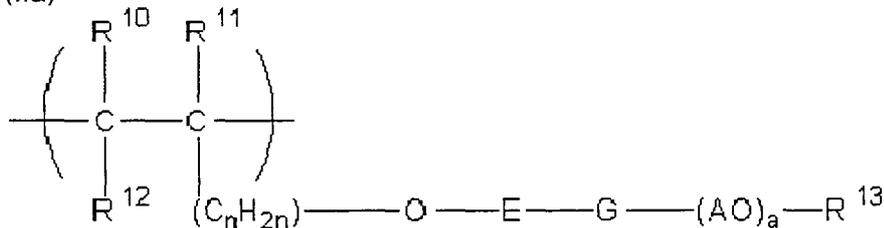


worin

R^6 gleich oder verschieden ist und für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe steht;
Q ist gleich oder verschieden und steht für NH und/oder O;
 R^7 ist gleich oder verschieden und steht für H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ or 4 , $(C_nH_{2n})-OH$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ or 4 ; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ or 4 , $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ where $n = 0, 1, 2, 3$ or 4 , $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_5H_4)-OPO_3H_2$ und/oder $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_\alpha-R^9$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ or 4 , $e = 0, 1, 2, 3$ or 4 , $A' = C_xH_{2x}$, worin $x = 2, 3, 4$ oder 5 und/oder $CH_2C(C_6H_5)H$, $\alpha =$ eine ganze Zahl zwischen 1 und 350 , wobei R^9 gleich oder verschieden ist und für eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe steht.

47. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 45 oder 46, dadurch gekennzeichnet, dass im Copolymer eine Struktureinheit hergestellt wurde durch Einbau eines Polyethermakromonomers in Form einer polymerisierten Einheit, wobei die Struktureinheit einer der nachfolgenden Formel (IIa), (IIb) und/oder (IIc) entspricht:

(IIa)



worin

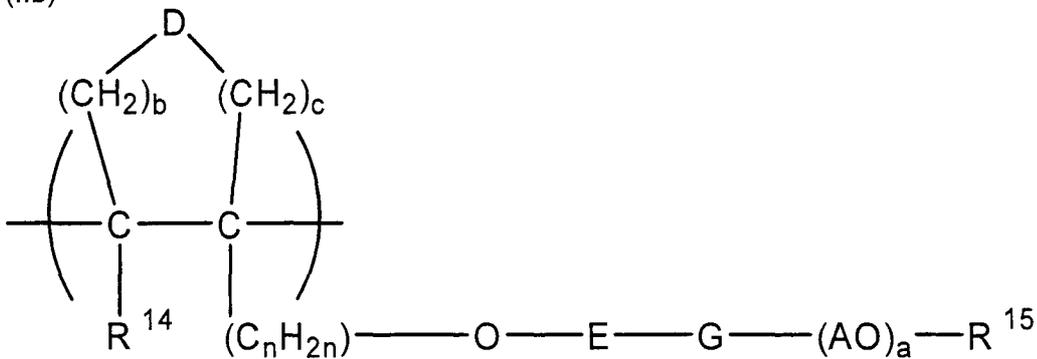
R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind, und/oder unabhängig voneinander für H stehen und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;
E ist gleich oder verschieden und steht für eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, $CH_2-C_6H_{10}$, ein ortho-, meta- oder para-substituiertes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit;
G ist gleich oder verschieden und steht für O, NH und/oder CO-NH, mit der Vorgabe, dass E nicht verwirklicht ist, falls G ebenfalls als Einheit nicht verwirklicht ist;
A ist gleich oder verschieden und steht für C_xH_{2x} , mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 , vorzugsweise $= 2$, und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n ist gleich oder verschieden und steht für 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a ist gleich oder verschieden und bedeutet eine ganze Zahl zwischen 2 und 350, vorzugsweise zwischen 10 und 200;

R¹³ ist gleich oder verschieden und steht für H, eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe, CO-NH₂ und/oder COCH₃;

(IIb)



worin

R¹⁴ ist gleich oder verschieden und steht für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe; E ist gleich oder verschieden und steht für eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₆ Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, CH₂-C₆H₁₀, ein ortho-, meta- oder para-substituiertes C₆H₄ und/oder eine nicht vorhandene Einheit;

G ist gleich oder verschieden und steht für eine nicht vorhandene Gruppe, O, NH und/oder CO-NH, mit der Maßgabe, dass, falls E nicht verwirklicht ist, auch G als Einheit nicht vorhanden ist;

A ist gleich oder verschieden und steht für C₆H_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂CH(C₆H₅);

n ist gleich oder verschieden und steht für 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

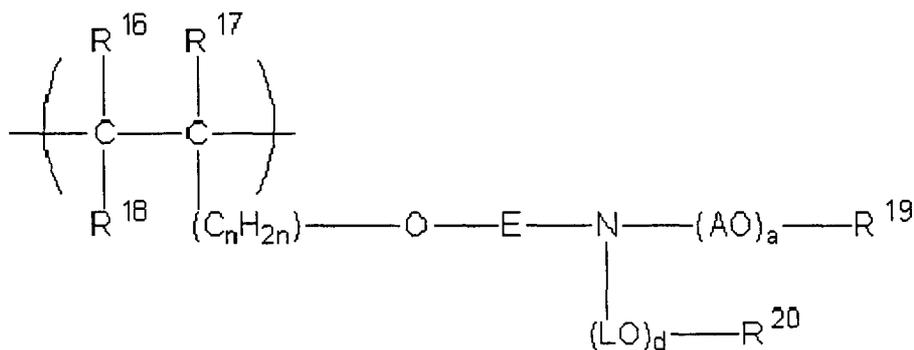
a ist gleich oder verschieden und steht für eine ganze Zahl zwischen 2 und 350;

D ist gleich oder verschieden und steht für eine nicht vorhandene Gruppe, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass, falls D als Einheit nicht vorhanden ist, b = 0, 1, 2, 3 oder 4 und c = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei b + c = 3 oder 4 ist, und

mit der Maßgabe, dass, falls D = NH und/oder O: b = 0, 1, 2 oder 3, c = 0, 1, 2 oder 3, mit b + c = 2 oder 3;

R¹⁵ ist gleich oder verschieden und steht für H, eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe, CO-NH₂ und/oder COCH₃;

(IIc)



worin

R₁₆, R₁₇ und R₁₈ sind jeweils gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander jeweils H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₄ Alkylgruppe;

E ist gleich oder verschieden und steht für eine unverzweigte oder verzweigte C₁-C₆ Alkylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, CH₂-C₆H₁₀, ein Ortho-, Meta- oder Para-substituiertes C₆H₄ und/oder eine nicht verwirklichte Einheit;

A ist gleich oder verschieden und steht für C₆H_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂-CH(C₆H₅);

n ist gleich oder verschieden und steht für 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L ist gleich oder verschieden und steht für C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH₂-CH(C₆H₅);

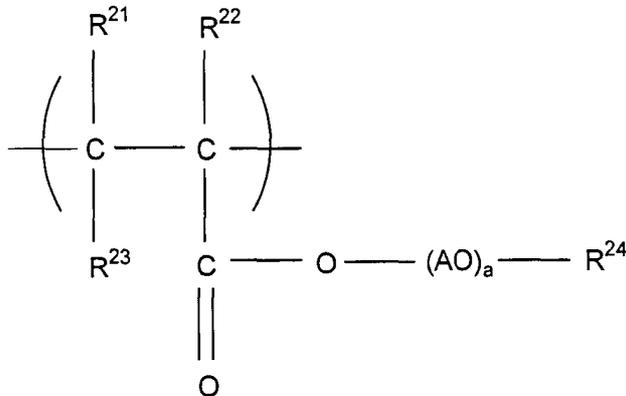
a ist gleich oder verschieden und steht für eine ganze Zahl zwischen 2 und 350;

d ist gleich oder verschieden und steht für eine ganze Zahl zwischen 1 und 350;

R^{19} ist gleich oder verschieden und steht für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;
 R^{20} ist gleich oder verschieden und steht für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

48. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 45 bis 47, wobei im Copolymer eine Struktureinheit hergestellt wird, durch Einbau des Polyethermakromonomers in Form polymerisierter Einheiten, wobei die Struktureinheiten der folgenden Formel (IIId) entsprechen:

(IIId)



worin

R^{21} , R^{22} und R^{23} jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe stehen;

A ist gleich oder verschieden und steht für C_xH_2 mit $x = 2, 3, 4$ und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

a ist gleich oder verschieden und steht für eine ganze Zahl zwischen 2 und 350;

R^{24} ist gleich oder verschieden und steht für H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

49. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 45 bis 48, enthaltend Polykondensationsprodukte, wobei die Polykondensationsprodukte enthalten

(I) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem eine Polyetherseitenkette enthaltenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest, und

(II) mindestens eine Struktureinheit, bestehend aus einem mindestens eine Phosphorsäureestergruppe enthaltenden aromatischen oder heteroaromatischen Rest.

50. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 39 bis 49, enthaltend ein viskositätserhöhendes Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polysaccharid-Derivate und/oder (Co-)Polymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht $M_w > 500.000$ g/Mol, vorzugsweise $> 1.000.000$ g/Mol, wobei das (Co-)Polymer Struktureinheiten aufweist, welche vorzugsweise durch eine freie radikalische Polymerisation auf nichtionische (Meth)Acrylamidmonomer-Derivate und/oder Sulfonsäuremonomer-Derivate zurückgehen.

51. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 38 und/oder 39 bis 50 in Pulverform.

52. Verwendung einer Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 38, oder einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 39 bis 51 in bauchemischen Mischungen, enthaltend Zement, Gips, Anhydrit, Schlacke, vorzugsweise granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Pozzulane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfaluminatzemente und/oder Kalziumaluminatzemente, vorzugsweise in bauchemischen Mischungen, die überwiegend Zement als hydraulisches Bindemittel enthalten.

53. Verwendung der erhärtungsbeschleunigenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 38 oder einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 39 bis 51 zur Verringerung der Permeabilität ausgehärteter bauchemischer Mischungen hinsichtlich wässriger Flüssigkeiten, wobei die bauchemischen Mischungen Zement, Gips, Anhydrit, Schlacke, vorzugsweise granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Pozzulane, kalzinierte Ölschiefer, Kalziumsulfaluminatzemente und/oder Kalziumaluminatzemente enthalten, wobei die bauchemischen Mischungen, überwiegend Zement als hydraulische Bindemittel enthalten.

54. Bauchemische Mischungen, enthaltend eine Erhärtungsbeschleunigerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 38 oder nach einem der Ansprüche 39 bis 51, sowie Zement, Gips, Anhydrit, Schla-

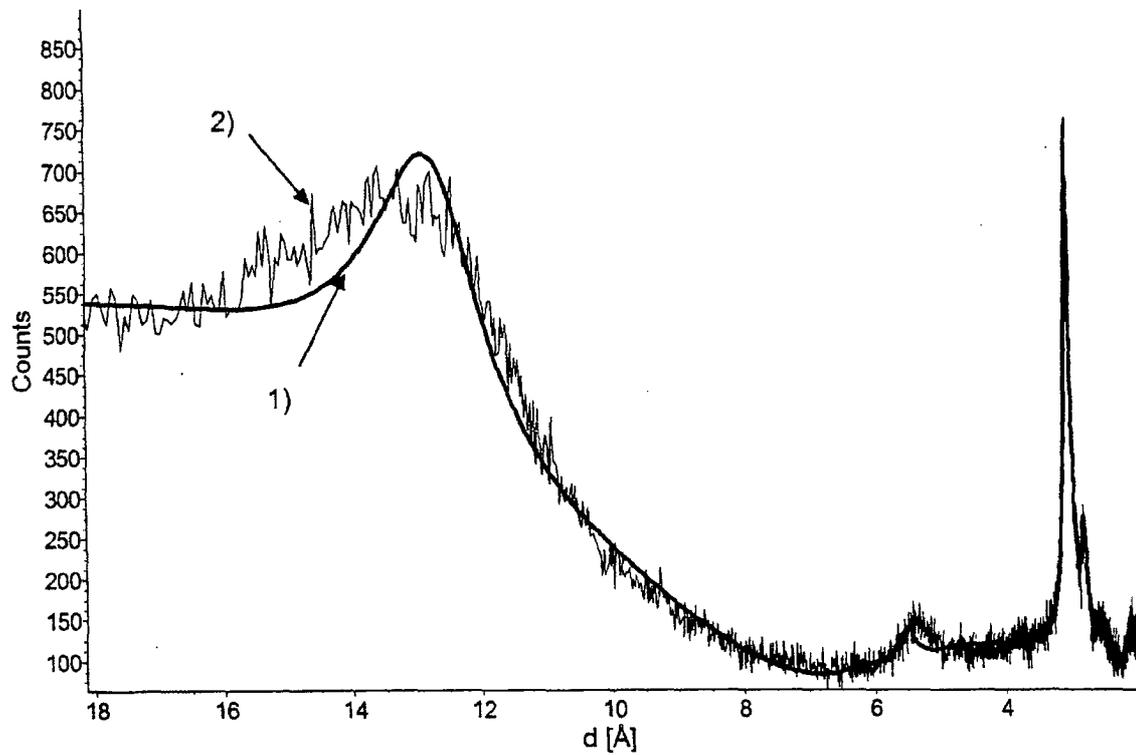
DE 20 2009 017 741 U1 2010.06.24

cke, vorzugsweise granuliert Hochofenschlacke, Flugasche, Silikamehl, Metakaolin, natürliche Pozzulane, kalzinierten Ölschiefer, Kalziumsulfaluminatzemente und/oder Kalziumaluminatzemente.

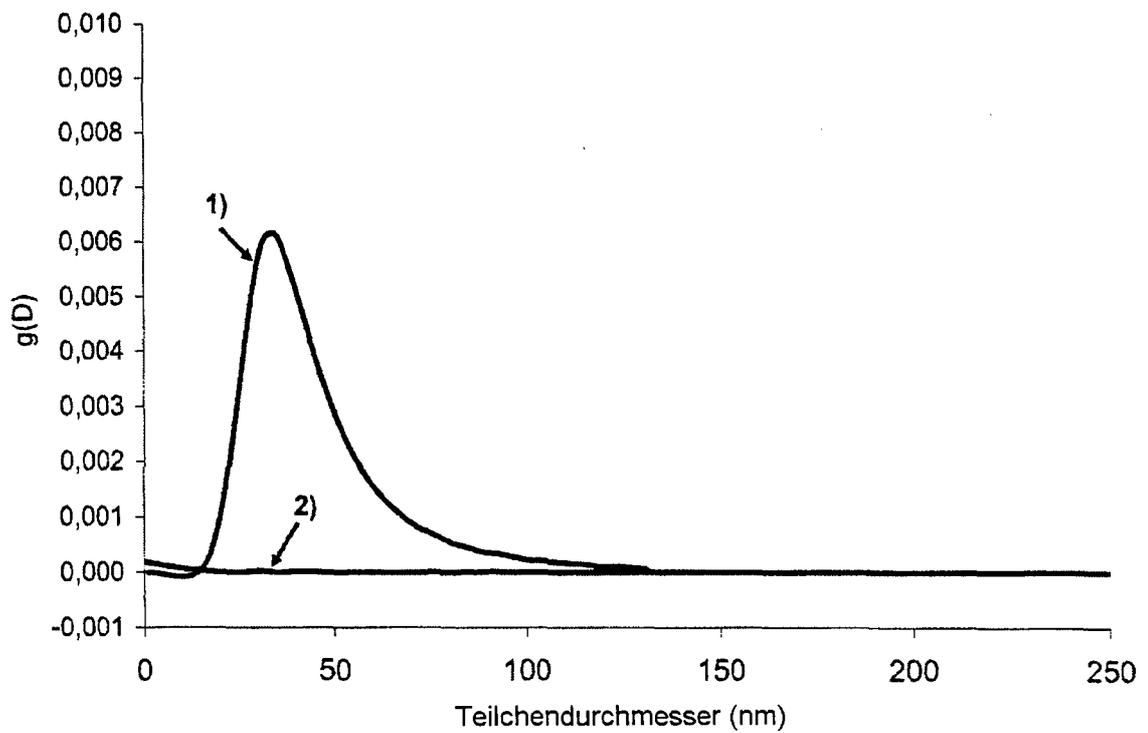
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1: Vergleich der Beugungsmuster von Tobermorit (berechnet 1)) und einer vermessenen erfindungsgemäßen Beschleunigerzusammensetzung (2))



Figur 2: Teilchengrößenverteilung eines Kalziumsilikathydrats, synthetisiert gemäß der vorliegenden Erfindung (1) und gemäß dem Stand der Technik (2)



Figur 3: Wärmeflusskurven der Hydratation von Karlstadt-Zement

