



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 589 T2** 2004.08.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 043 285 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 589.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 400 936.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **05.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C04B 24/02**

C04B 24/10, C07H 3/00

(30) Unionspriorität:

9904393 08.04.1999 FR

(73) Patentinhaber:

Roquette Frères, Lestrem, FR

(74) Vertreter:

Wablat und Kollegen, 14129 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Mentink, Leon, 59800 Lille, FR; Graux, Jean-Pierre,
62190 Lillers, FR**

(54) Bezeichnung: **Zusatzstoff für mineralisches Bindemittel auf Basis eines Produkts der internen Entwässerung von hydrogeniertem Zucker, diesen Zusatzstoff enthaltendes Mineralbindemittel und Verfahren zur Herstellung**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Zusätze für mineralische Bindemittel auf der Basis einer Zusammensetzung, die mindestens ein Produkt der internen Dehydratisierung von hydriertem Zucker enthält. Gegenstand der Erfindung sind ferner diese Zusätze enthaltende mineralische Bindemittel sowie die Verwendung dieser Zusätze oder dieser Zusammensetzungen für die Herstellung von mineralischen Bindemitteln.

[0002] Unter "mineralisches Bindemittel" versteht man im Sinne der Erfindung jedes hydraulische Bindemittel, insbesondere jedes mineralische Pulver, das mit Wasser einen Teig bilden kann, der auch unter Luftabschluss allmählich abbindet und aushärtet. Herkömmlicherweise beginnt ein mineralisches Bindemittel bei Raumtemperatur mit dem Wasser einen solchen Teig in einer Zeit von etwa einigen Minuten bis weniger als 48 Stunden, im Allgemeinen zwischen etwa 30 Minuten und 24 Stunden, zu bilden. Diese Definition ist unter anderem anwendbar auf Zement, Natur- oder Kunstwasserkalk, aber auch auf breiförmige oder ausgehärtete Mischungen, wie Mörtel, Schlämme, Anstriche und Betone auf der Basis von gemahlenem Zement und/oder Kalk, von Wasser und/oder von Granulat (Sand, Kies, Schotter, ...) und schließlich auch auf Rohstoffe für die Herstellung von Zement, wie Puzzolane, Klinker, Schlacken, Kalkfüller und Kieselstaub. Unter "mineralisches Bindemittel" versteht man auch jedes nichthydraulische Bindemittel auf der Basis von Calciumsulfat, Gips und/oder Kalk.

[0003] In Abhängigkeit von ihren letztlichen Verwendungszwecken und den Verwendungsbedingungen ist es manchmal erforderlich, mineralischen Bindemitteln Zusätze zuzusetzen, wie Mahlmittel oder Mahlhilfsmittel, Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger, Abbindungsverzögerer, Weichmacher, Betonverflüssiger/Weichmacher, Flussmittel und Verdickungsmittel. Diese Zusätze gestatten beispielsweise eine Änderung der Fließfähigkeit, der Pumpfähigkeit, der Hantierbarkeit, des Abbindens, des Aushärtens, der Festigkeit, der Dauerhaftigkeit und/oder mancher anderer Eigenschaften des mineralischen Bindemittels.

[0004] Es wurden bereits zahlreiche Zucker und Derivate für die Herstellung von Zusätzen für mineralische Bindemittel verwendet, und zwar unter anderem:

- Melassen, die preisgünstige Produkte sind, die als Weichmacher verwendet werden;
- Zucker, die gute Weichmacher/Verflüssiger sind, jedoch die Abbindung stark verzögern;
- oxidierte Zucker, sehr gute Weichmacher/Betonverflüssiger, Abbindungsverzögerer, die auch eine Verbesserung der 28-Tage-Festigkeit gestatten, wie in den Patenten FR 2 387 194 und GB 1 508 761 beschrieben wird;
- hydrierte Zucker, die Weichmacher/Betonverflüssiger sind, wie in dem Patent FR 2 726 550 beschrieben wird, die jedoch weniger stark als die oxidierten Zucker verzögern und gleichzeitig die 28-Tage-Festigkeit verbessern, wie aus dem amerikanischen Patent US 4 073 658 hervorgeht;
- hydrierte oder oxidierte Zuckersirups, die ebenfalls als Mahlmittel beschrieben werden, gemäß dem Patent EP 0 696 557;
- Ester aus höheren Fettsäuren und Polyolen, wie Sorbitantrioleat, die Mittel zur Kontrolle der Wasserabsorptionskapazität und Mittel zur Verbesserung der Wasserdichtheit und der Haftung der Zementzusammensetzungen im ausgehärteten Zustand sind, wie in dem japanischen Patent JP 59121143 beschrieben wird. Diese Ester von höheren Fettsäuren scheinen außerdem Abbindungsverzögerer und/oder Aushärtungsverzögerer zu sein.

[0005] Bei der Herstellung von Zement besteht gegenwärtig die Tendenz, Produkte zu verwenden, die weniger teuer als Klinker sind, und/oder dessen Verwendung zu reduzieren. Klinker ergibt jedoch eine gute 28-Tage-Festigkeit. Es besteht deshalb ein Bedarf an einem Zusatz, der es gestattet, die 28-Tage-Festigkeit von Zementen zu korrigieren, die keinen oder wenig Klinker enthalten.

[0006] Was die Mörtel, Schlämme und Betone betrifft, so ist die Industrie auf der Suche nach neuen Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleunigern.

[0007] Die in herkömmlicher Weise bisher verwendeten Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger sind einerseits chlorierte Produkte, wie beispielsweise Calciumchlorid, und andererseits stark saure oder basische nicht chlorierte Produkte, wie z.B. Ameisensäure oder Schwefelsäure, ihre Salze, Kalk, Soda oder diese erzeugende Produkte (Metasilicate oder Natriumaluminat).

[0008] Derartige Beschleuniger werden häufig eingesetzt, und zwar insbesondere bei der Herstellung von mineralischen Bindemitteln, die dazu bestimmt sind, bei niedrigen Temperaturen, das heißt bei Temperaturen unter etwa 15°C, oder bei der Herstellung von vorgefertigten Artikeln im Werk verwendet zu werden.

[0009] Die chlorierten Produkte haben jedoch den großen Nachteil, dass sie gegenüber den Kammern zur Herstellung der Bindemittel und gegenüber den Metallbewehrungen korrosiv sind, die im Inneren der im Hoch- oder Tiefbau verwendeten Betone benutzt werden, und dass sie eine Chlorquelle darstellen, ein Produkt, dessen Umweltschädlichkeit bekannt ist.

[0010] Die stark sauren oder basischen Produkte besitzen ihrerseits den Nachteil, gegenüber Metallen korrosiv und gegenüber der Haut und den Augen aggressiv zu sein und nicht immer zu gewährleisten, dass ausreichend verbesserte Festigkeiten in jungem Alter und/oder in 28 Tagen erreicht werden.

[0011] Neutrale und nicht chlorierte Produkte werden manchmal als Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger verwendet, wie z.B. Lithiumcarbonat. Diese Verbindung besitzt jedoch den Nachteil, im Vergleich zu den oben genannten Produkten teuer zu sein.

[0012] Außerdem neigt sie dazu, die Plastizität der mineralischen Bindemittel signifikant zu reduzieren und bei niedrigen Temperaturen wenig wirksam zu sein.

[0013] Es besteht also ein Bedarf daran, über einen Zusatz für mineralische Bindemittel verfügen zu können, der gleichzeitig

- ökologisch, bei seiner Verwendung unaggressiv und gegenüber Metallen nicht korrosiv ist,
- abbindungs- und/oder aushärtungsbeschleunigend ist, und infolge dessen gewährleistet, verbesserte Festigkeiten in jungem Alter zu erhalten, die ausreichen, um schnelle Ausschalungen zu ermöglichen, und zwar sowohl bei normalen Temperaturen als auch bei niedrigen Temperaturen,
- mineralischen Bindemitteln bei ihrer Verwendung eine korrekte, wenn möglich verbesserte Plastizität verleiht und
- dann diesen Bindemitteln korrekte und wenn möglich verbesserte mechanische Eigenschaften nach 28 Tagen verleiht.

[0014] Im Rahmen der Erfindung versteht man unter Plastizität des mineralischen Bindemittels die Fähigkeit, einen rheologischen Zustand zu erlangen, in dem das mineralische Bindemittel manipulierbar, gießbar und pumpbar ist. Die Messung der Plastizität wird nach der standardisierten Methode CEN 196-01 durchgeführt, mit der man in mm die Ausbreitung eines gegebenen Volumens eines mineralischen Bindemittels auf einem Schocktisch misst.

[0015] Der Beginn und das Ende des Abbindens werden mit Hilfe eines automatischen Abbindungsmessers der Marke "ACMEL" gemessen.

[0016] Die mechanische Festigkeit im jungen Alter wird an Prüfkörper von mineralischem Bindemittel nach der oben genannten Norm CEN 196-01 gemessen, und zwar 17 oder 24 Stunden nach der Herstellung der Prüfkörper. Diese mechanische Festigkeit in jungem Alter muss im Allgemeinen höher als 5 MPa sein, um eine Ausschalung zu gestatten. Ferner wird die Festigkeit der mineralischen Bindemittel im Laufe der Zeit (beispielsweise in 3 oder 28 Tagen) ebenfalls nach der oben genannten Norm CEN 196-01 gemessen.

[0017] Die Anmelderin konnte nach zahlreichen Studien feststellen, dass ein Zusatz, der die oben genannten Anforderungen der gegenwärtigen Technik erfüllt, aus einer besonderen Zusammensetzung bestehen könnte, die ein ausgewähltes Zuckerderivat enthält.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist, genauer gesagt, ein neuer Zusatz für mineralische Bindemittel, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er eine Zusammensetzung umfasst, die mindestens ein Produkt der internen Dehydratisierung eines hydrierten Zuckers enthält, mit Ausnahme des Produkts, welches aus der Veresterung dieses Produkts der internen Dehydratisierung mit Fettketten entsteht. Überraschenderweise und unerwarteterweise verhalten sich solche Dehydratisierungsprodukte vollkommen anders als die hydrierten Zucker, von denen sie abstammen und die, wie oben erwähnt wurde, als Verzögerungsmittel bekannt sind.

[0019] Unter "Produkt der internen Dehydratisierung" versteht man jedes Produkt, das sich auf eine beliebige Weise in einem oder mehreren Schritten aus der Entfernung eines oder mehrerer Wassermoleküle im Bereich der ursprünglichen inneren Struktur eines hydrierten Zuckers ergibt, sowie jede Verbindung, die insbesondere in Folge von eventuellen (Poly-) Kondensationserscheinungen ein solches Produkt enthält. Man versteht darunter auch jede Verbindung, die sich aus der chemischen Änderung und beispielsweise aus der Veretherung eines solchen Produkts oder aus seiner Veresterung durch eine Nichtfettkette ergibt, wie oben erwähnt wurde. Derartige Verbindungen können insbesondere aus acetylierten, ethylierten, methylierten, propylierten, butylierten, ethylenierten oder propylenierten Derivaten von Isosorbid oder Isomannid bestehen. Es kann sich insbesondere dabei um Dimethylisosorbid handeln.

[0020] Der hydrierte Zucker ist vorzugsweise ein hydriertes Monosaccharid, das insbesondere ausgewählt ist aus den Hexiten, Pentiten, Tetriten und ihren Mischungen. Es kann sich auch um ein hydriertes Di-, Oligo- oder Polysaccharid oder um eine beliebige Mischung dieser Produkte handeln.

[0021] Gemäß einer besonders vorteilhaften Abwandlung stammt das Dehydratisierungsprodukt aus der mehr oder weniger starken internen Dehydratisierung eines Hexits, wie beispielsweise Sorbit, Mannid oder Galactid, und besteht insbesondere aus einem dehydratisierten Hexit, das aus Isosorbid, Isomannid, Sorbitan, Mannitan und den beliebigen Mischungen von mindestens zwei beliebigen dieser Produkte ausgewählt ist.

[0022] Gemäß einer anderen Abwandlung besitzt die in dem erfindungsgemäßen Zusatz enthaltene Zusammensetzung einen Gehalt an dem bzw. den Hydratisierungsprodukten von mindestens 5%, vorzugsweise mindestens 10% und noch bevorzugter mindestens 40%, wobei diese Prozentanteile als Gesamtrockengewicht des bzw. der Dehydratisierungsprodukte, bezogen auf das Trockengewicht der Zusammensetzung, angegeben sind.

[0023] Die Anmelderin hat, wie es im Nachstehenden an Beispielen erläutert wird, festgestellt, dass Zusammensetzungen, die ein Gesamtgehalt an Isosorbid und Sorbitan von mindestens 15%, vorzugsweise von min-

destens 55% und noch bevorzugter von mindestens 70%, besitzen, als Abbindungs-, und/oder Aushärtungsbeschleuniger für mineralische Bindemittel oder als Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dieser Bindemittel von besonderem Interesse sind.

[0024] Es ist hervorzuheben, dass solche unvermuteten Eigenschaften erhalten werden können:

- bei Anteilen der Einführung dieser Zusammensetzungen in mineralische Bindemittel, die im Allgemeinen geringer als die oben genannten herkömmlichen Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger sind, und
- sowohl bei normalen Temperaturen, das heißt gleich etwa 15°C oder darüber, als auch bei niedrigen Temperaturen.

[0025] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein mineralisches Bindemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es etwa 0,001 bis 5%, vorzugsweise 0,01 bis 2%, eines Zusatzes der oben beschriebenen Art enthält, wobei diese Prozentanteile als Trockengewicht des Zusatzes, bezogen auf das Gesamttrockengewicht von dem bzw. den Zementausgangsmaterialien, Zement und/oder Kalk, die in dem mineralischen Bindemittel vorhanden sind, angegeben sind.

[0026] Einführungsanteile an Zusatz von etwa 0,1 bis 1% können sich ebenfalls für alle mineralische Bindemittel und für alle Bedingungen einschließlich der Temperatur-, Einsatz- und Aushärtungsbedingungen eignen. Der erfindungsgemäße Zusatz kann ganz aus der oben beschriebenen Zusammensetzung auf der Basis von Dehydratisierungsprodukt(en) gebildet sein oder nicht.

[0027] In diesem Fall kann die Zusammensetzung in flüssiger, breiförmiger oder fester Form vorliegen.

[0028] Die Trockenmassen (TM) der nicht festen Formen können in einem sehr weiten Bereich variieren, beispielsweise zwischen etwa 30 und 85%.

[0029] Der Anteil an Dehydratisierungsprodukt(en), wie sie oben beschrieben sind, bezüglich der Gesamt-TM dieser Zusammensetzung kann ebenfalls sehr stark variieren, wie bereits erläutert wurde.

[0030] Diese TM und Anteile hängen insbesondere von dem Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung ab. Als reines und in keiner Weise begrenzendes Beispiel kann diese Zusammensetzung aus Folgendem bestehen:

- einem nicht gereinigten Reaktionsmedium, im Nachstehenden mit "PRODUKT A" bezeichnet, das von der klassischen Dehydratisierung von Sorbit unter der Wirkung einer Säure und durch Temperatureinwirkung stammt, wobei dieses Medium eine TM von etwa 50% und einen Gesamtgehalt an Isosorbid + Sorbitan von etwa 75% (trocken/trocken) aufweist,
- einem kristallisierten Isosorbidpulver sehr hoher Reinheit (Reinheit = 99%), im Nachstehenden mit "PRODUKT B" bezeichnet, das von der direkten Destillation des Produkts A stammt,
- dem gleichzeitig mit dem Produkt A erhaltenen Destillationsrückstand, im Nachstehenden mit "PRODUKT C" bezeichnet, mit einer TM von etwa 58% und einem Gesamtgehalt an Isosorbid + Sorbitan von etwa 19% (trocken/trocken),
- einem an Isosorbid und Sorbitan angereicherten Produkt A, im Nachstehenden mit "PRODUKT D" bezeichnet, mit einer TM von etwa 79% und einem Gesamtgehalt an Isosorbid und Sorbitan von etwa 89% (trocken/trocken),
- einem angereicherten Medium, das aus einer zweifachen Destillation des Produkts D stammt, im Nachstehenden mit "PRODUKT E" bezeichnet, mit einer TM von etwa 83% und einem Gesamtgehalt an Isosorbid + Sorbitan von etwa 99%,
- dem Rückstand der zweifachen Destillation, wie er gleichzeitig mit dem Produkt E erhalten wird, im Nachstehenden mit "PRODUKT F" bezeichnet, wobei dieser Rückstand eine TM von etwa 42% und einem Gesamtgehalt an Isosorbid + Sorbitan von etwa 89% aufweist,
- pulverförmigem Sorbit mit einer Reinheit von etwa 95%, im Nachstehenden mit "PRODUKT G" bezeichnet, und
- pulverförmigem Isomannit mit einer Reinheit von etwa 95%, im Nachstehenden mit "PRODUKT H" bezeichnet.

[0031] Derartige erfindungsgemäß verwendbare Zusammensetzungen können pH-Werte besitzen, die in einem weiten Bereich liegen und insbesondere etwa zwischen 2,5 und 6,5.

[0032] Der erfindungsgemäße Zusatz kann ferner abgesehen von dieser Zusammensetzung einen oder mehrere Zusätze enthalten, die herkömmlicherweise zur Herstellung von mineralischen Bindemitteln verwendet werden, einschließlich mindestens eines herkömmlichen Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleunigers der oben genannten Art.

[0033] Die Anmelderin hat insbesondere festgestellt, dass es vorteilhaft sein kann, ein Produkt der internen Dehydratisierung eines hydrierten Zuckers, wie z.B. Isosorbid, mit Kalk oder Natriumsulfat zu kombinieren.

[0034] Der auf diese Weise erhaltene Zusatz kann auch in flüssiger, breiförmiger oder fester Form vorliegen.

[0035] Allgemein ist der erfindungsgemäße Zusatz, der aus der Zusammensetzung auf der Basis von Pro-

dukt(en) der internen Dehydratisierung von hydriertem Zucker bzw. hydrierten Zuckern allein oder nicht besteht, vollkommen dafür geeignet, als Zusatz für Zement verwendet zu werden, und zwar vor, während oder nach dem Mahlen, oder als Zusatz für hydraulischen Kalk. Er ist ferner vollkommen dafür geeignet, als Zusatz für Beton, Schlämme und Mörtel, seien sie flüssig oder fest, verwendet zu werden.

[0036] Der erfindungsgemäße Zusatz kann gemäß einer Vielzahl von Varianten in mineralische Bindemittel eingeführt werden. Er kann als Ganzes bei einem besonderen Schritt der Herstellung, der Lagerung, der Einführung von Zusätzen, des Transports oder des Einsatzes des Bindemittels oder fraktioniert bei mehreren dieser besonderen Schritte eingeführt werden. Er kann beispielsweise ganz oder teilweise bei der Herstellung von pulverförmigen mineralischen Bindemitteln einschließlich im Bereich der Zementherstellung vor, während und/oder nach dem Mahlen oder bei der Herstellung von trockenem und/oder verwendungsbereitem Mörtel oder Beton verwendet werden. Er kann auch ganz oder teilweise bei der Beförderung von breiförmigen oder flüssigen mineralischen Bindemitteln oder bei ihrer Herstellung im Werk oder auf der Baustelle verwendet werden, und zwar beispielsweise im Anmachwasser und/oder in den Granulaten, die für die Herstellung von Mörtel insbesondere in gewöhnlich Betonmischanlagen genannten Behältern erforderlich sind.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch:

- die Verwendung eines solchen Zusatzes für die Herstellung eines mineralischen Bindemittels bzw.
- die Verwendung einer Zusammensetzung, die mindestens ein Produkt der internen Dehydratisierung eines hydrierten Zuckers enthält, insbesondere ein dehydratisiertes Hexit, mit Ausnahme des Produkts, welches aus der Veresterung des Produkts der internen Dehydratisierung eines hydrierten Zuckers mit Fettketten entsteht, zur Herstellung eines solchen Zusatzes oder mineralischen Bindemittels.

[0038] Das allgemeine Konzept der vorliegenden Erfindung beruht ferner auf der überraschenden und unerwarteten Verwendung einer solchen Zusammensetzung allein oder in einem komplexeren Zusatz als

- Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger für ein mineralisches Bindemittel und/oder
- Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines mineralischen Bindemittels im ausgehärteten Zustand.

[0039] Es ist zu bemerken, wie bereits erwähnt wurde, dass solche vorteilhaften Funktionalitäten sich sowohl bei normalen Temperaturen als auch bei niedrigen Temperaturen äußern.

[0040] Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlicher mit Hilfe der folgenden Beispiele beschrieben, die in keiner Weise begrenzend sind.

[0041] In allen folgenden Beispielen wurden die Messungen der Ausbreitung (in mm) und der mechanischen Festigkeiten (in MPa) nach 17 Stunden, 24 Stunden, 3 Tagen oder 28 Tagen gemäß der Norm CEN 196-01 durchgeführt.

[0042] Die Messung der Abbindebeginnzeiten wurden gemäß der Norm CEN 196-03 durchgeführt.

BEISPIEL 1

[0043] Man stellt einen Vergleichsmörtel ("MÖRTEL T") nach der Norm CEN 196-01 her, indem man 450 g Zement HP LAFARGE 52,5 mit 1350 g Standardsand und 225 g Wasser mischt.

[0044] Man misst die Ausbreitung A in mm, den Abbindebeginn AB in Stunden und Minuten sowie die Festigkeiten in 24 Stunden, 2 Tagen und 28 Tagen in MPa.

[0045] Diese Festigkeiten werden nach Lagerung bei 20°C gemessen.

[0046] Auf dieselbe Weise stellt man Mörtelzusammensetzungen her, bei denen man jeweils folgendes zu- setzt:

- MÖRTEL 1: 0,3% (in Trockengewicht/Trockengewicht Zement) des oben genannten PRODUKTS B, und zwar kristallisiertes Isosorbid hoher Reinheit,
- MÖRTEL 2: 1% (trocken/trocken) CaCl_2 ,
- MÖRTEL 3: 1% (trocken/trocken) Li_2CO_3 ,
- MÖRTEL 4: 1% (trocken/trocken) NaOH ,
- MÖRTEL 5: 1% (trocken/trocken) H_2SO_4 , und
- MÖRTEL 6: 2% (trocken/trocken) Produkt FRIOLITE[®],

das von SIKA als Zusatz für Betonierungen bei kalter Witterung vertrieben wird.

[0047] Die Ergebnisse, die bei MÖRTEL T ohne Zusatz und bei den Mörteln 1 bis 6 erhalten werden, sind im Nachstehenden aufgeführt:

MÖRTEL	A (mm)	AB (h:min)	F24Std (MPa)	F2T (MPa)	F28T (MPa)
MÖRTEL T	232,5	5:00	10,1	24,4	48
MÖRTEL 1	234,5	5:00	12,3	28	49
MÖRTEL 2	242,5	2:50	17,3	34,4	54
MÖRTEL 3	203,5	5:00	14,1	32,3	44,5
MÖRTEL 4	228,5	4:15	15,8	30,1	40,5
MÖRTEL 5	208	4:55	8,3	23,2	42,5
MÖRTEL 6	206,5	4:30	12,9	25,3	44,5

[0048] Diese Ergebnisse zeigen die Vorteile, die bei dem MÖRTEL 1 durch Verwendung eines erfindungsge-
mäßigen Zusatzes erhalten werden, der aus einer Zusammensetzung auf der Basis von Isosorbid besteht, wie
das PRODUKT B.

[0049] Dieses PRODUKT 3 hat weder einen negativen Einfluss auf die Plastizität noch auf den Abbindungs-
beginn des Mörtels.

[0050] Hinsichtlich der Ergebnisse, die mit MÖRTEL T ohne Zusätze erhalten werden, gestattet die Einfüh-
rung des PRODUKTS B eine signifikante Verbesserung (um 21,3%) der Festigkeit in jungem Alter des mine-
ralischen Bindemittels.

[0051] Es hat ferner die Festigkeiten nach 2 Tagen und 28 Tagen verbessert.

[0052] Die 28-Tage-Werte (F28T) sind sogar höher als diejenigen, die mit herkömmlichen Abbindungs-
und/oder Aushärtungsbeschleunigern erhalten werden, wie Li_2CO_3 (MÖRTEL 3), NaOH (MÖRTEL 4), H_2SO_4
(MÖRTEL 5) oder "FRIOLITE®" (MÖRTEL 6).

[0053] Manche dieser gebräuchlichen Produkte (Li_2CO_3 , H_2SO_4 und "FRIOLITE®") haben im übrigen eine ne-
gative Wirkung auf die Plastizität des Mörtels, wobei der erhaltene Ausbreitungswert E (< 210 mm) beträchtlich
kleiner als 95% des bei dem Vergleich gemessenen Werts (232,5 mm) ist.

[0054] Im Rahmen dieses BEISPIELS 1 zeigt es sich also, dass mit dem PRODUKT B die Leistungen erhal-
ten werden können, die denen eines chlorierten Zusatzes, der aus CaCl_2 besteht, am nächsten kommen. Das
PRODUKT 3 kann hier gleichzeitig als ein Aushärtungsbeschleuniger und als ein Mittel zur Verbesserung der
mechanischen Eigenschaften des gehärteten Mörtels betrachtet werden.

BEISPIEL 2

[0055] Man untersucht die Festigkeit der oben genannten MÖRTEL 1 bis 6, die in diesem Fall auf niedriger
Temperatur gehalten werden, und zwar auf 5°C.

[0056] Die erhaltenen Ergebnisse sind im Nachstehenden aufgeführt

	F24Std (MPa)	F2T (MPa)	F28T (MPa)
MÖRTEL 1	2,3	12,3	62
MÖRTEL 2	6,9	15	62,5
MÖRTEL 3	1,8	12	49
MÖRTEL 4	3,7	14,5	51
MÖRTEL 5	1,8	5,9	48
MÖRTEL 6	2,1	12,5	48,5

[0057] Der bei dem MÖRTEL 1 erhaltene 24-Stunden-Wert bei 5°C (2,3 MPa) ist höher als 20% des Werts,
der bei 20°C bei dem MÖRTEL T ohne Zusätze erhalten wird (10,1 MPa). Dies bestätigt die aushärtungsbe-
schleunigende Rolle, die das in dem MÖRTEL 1 enthaltene PRODUKT B spielt.

[0058] Die Ergebnisse dieses BEISPIELS 2 bestätigen ferner die die mechanischen Eigenschaften verbes-

sernde Rolle, die dieses PRODUKT B spielt.

[0059] Dieses gestattet in bemerkenswerter Weise bei 5°C in 28 Tagen Leistungen zu erreichen, die praktisch identisch mit denen von CaCl₂ sind, und zwar trotz eines dreimal kleineren Einführungsanteils.

BEISPIEL 3

[0060] Aus einem anderen Zementposten HP LAFARGE stellt man, wie in BEISPIEL 1 beschrieben, die nachstehenden Mörtelzusammensetzungen her, die mit 0,3% (trocken/trocken) des einen oder des anderen der folgenden Zuckerderivate versetzt sind oder nicht:

- MÖRTEL T1: ohne Zusatz (Vergleich)
- MÖRTEL 7: PRODUKT B
- MÖRTEL 8: Natriumgluconat
- MÖRTEL 9: Glucosesirup GLUCIDEX® 29 von der Anmelderin vertrieben
- MÖRTEL 10: Dextrin TACKIDEX® DF 165 von der Anmelderin vertrieben
- MÖRTEL 11: Sorbitsirup NEOSORB® 70/02 von der Anmelderin vertrieben

[0061] Man erhält die im Nachstehenden angeführten Werte der Ausbreitung und des Abbindungsbeginns.

	A (mm)	AB (h:min)
MÖRTEL T1	235,5	3:30
MÖRTEL 7	236	2:50
MÖRTEL 8	265	>15:00
MÖRTEL 9	247	12:45
MÖRTEL 10	225	6:30
MÖRTEL 11	229	7:00

[0062] Diese Ergebnisse zeigen allgemein, dass ein erfindungsgemäßer Zusatz, wie das PRODUKT B, sich anders als die anderen Zusätze auf Zuckerderivatbasis, insbesondere als Sorbitsirup verhält. Er gestattet die Beschleunigung des Abbindungsbeginns des Mörtels, wobei er gleichzeitig eine sehr geeignete Plastizität beibehält. Die Messung der Festigkeit nach 17 Stunden bei 20°C hat im übrigen die aushärtungsbeschleunigende Rolle des PRODUKTS B bestätigt, mit dem ein Wert von 10 MPa (MÖRTEL 7) erreicht werden kann, der signifikant höher als der Wert ist, der bei dem MÖRTEL T1 ohne Zusatz erhalten wird (8,5 MPa).

BEISPIEL 4

[0063] Aus einer dritten Zementcharge HP LAFARGE stellt man auf die in BEISPIEL 1 beschriebene Weise die nachstehenden Mörtelzusammensetzungen her, die mit 0,3% (trocken/trocken) des einen oder des anderen der folgenden erfindungsgemäßen und oben beschriebenen Zusätze versetzt sind oder nicht:

- MÖRTEL T2: ohne Zusatz (Vergleich)
- MÖRTEL 12: PRODUKT F
- MÖRTEL 13: PRODUKT E
- MÖRTEL 14: PRODUKT D
- MÖRTEL 15: PRODUKT B

[0064] Für alle diese Mörtel erhält man die nachstehenden Werte der Ausbreitung und der Festigkeit nach 24 Stunden, 3 Tagen und 28 Tagen, wobei diese nach Lagerung bei 20°C gemessen wurden.

	A (mm)	F24Std (MPa)	F3T (MPa)	F28T (MPa)
MÖRTEL T2	222,5	13	30,8	45,5
MÖRTEL 12	229	14,1	32,8	47
MÖRTEL 13	228	14,2	31,9	46
MÖRTEL 14	227,5	14,8	33,2	47,5
MÖRTEL 15	225,5	15	35	47

[0065] Diese Ergebnisse bestätigen allgemein die Bedeutung von Zusammensetzungen auf der Basis eines Produkts bzw. von Produkten der internen Dehydratisierung eines hydrierten Zuckers wie Sorbit als Zusätze von mineralischen Bindemitteln, insbesondere als Mittel zur Beschleunigung der Aushärtung und als Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der mineralischen Bindemittel im ausgehärteten Zustand.

[0066] Sie zeigen ferner, dass Produkte, wie die PRODUKTE D und F, die weniger reich an Isosorbid und Sorbitan als die PRODUKTE B oder D sind, bei derartigen Anwendungen sehr sinnvoll verwendet werden können.

BEISPIEL 5

[0067] Man untersucht die Festigkeit der oben genannten MÖRTEL 12 bis 15, die diesmal auf niedriger Temperatur gehalten werden, und zwar auf 5°C.

[0068] Die erhaltenen Ergebnisse sind im Nachstehenden aufgeführt:

	F24Std (MPa)	F3T (MPa)	F28T (MPa)
MÖRTEL 12	3,6	17,4	58
MÖRTEL 13	3,6	19,4	53
MÖRTEL 14	3,7	20,0	52,5
MÖRTEL 15	3,9	21,2	52

[0069] Bei allen diesen Mörteln stellt der bei 5°C nach 24 Stunden erhaltene Wert (3,6 bis 3,9 MPa) weit mehr als 20% (und zwar etwa 27,7 bis 30%) des Werts dar, der bei dem MÖRTEL T2 ohne Zusatz nach 24 Stunden, jedoch bei 20°C, erhalten wird.

[0070] Ebenso stellen die bei 5°C nach 28 Tagen erhaltenen Werte (52 bis 58 MPa) weit mehr als 90% (und zwar 114,3 bis 127,5%) des Werts dar, der mit dem MÖRTEL T2 ohne Zusatz nach 28 Tagen, jedoch bei 20°C erhalten wird.

[0071] Dies bestätigt die aushärtungsbeschleunigende Rolle der als erfindungsgemäße Zusätze verwendbaren PRODUKTE B, D, E und F.

[0072] Zusätzliche Tests haben gezeigt, dass die oben genannten PRODUKTE A und C, obwohl sie geringere Leistungen als die PRODUKTE B, D, E oder F haben, ebenfalls geeignet sind, bei niedriger Temperatur die Aushärtung von MÖRTEL T2 zu beschleunigen und seine Merkmale zu verbessern.

BEISPIEL 6

[0073] Aus einer anderen Zementcharge HP LAFARGE hat man auf die in BEISPIEL 1 beschriebene Weise die nachstehenden Mörtelzusammensetzungen hergestellt, die mit 0,4% (trocken/trocken) des einen oder des anderen der folgenden erfindungsgemäßen Zusätze versetzt sind oder nicht:

- MÖRTEL T3: ohne Zusatz (Vergleich)
- MÖRTEL 16: PRODUKT B
- MÖRTEL 17: PRODUKT G
- MÖRTEL 18: PRODUKT H

[0074] Man erhält die im Nachstehenden aufgeführten Werte der Ausbreitung, des Abbindungsbeginns und der Festigkeit nach 17 Stunden (bei 20°C).

	A (mm)	AB (h:min)	F17Std (MPa)
MÖRTEL T3	219,5	3:20	10,8
MÖRTEL 16	225	3:00	12,6
MÖRTEL 17	214,5	3:05	12,5
MÖRTEL 18	222,5	2:55	12,9

[0075] Diese Ergebnisse bestätigen, dass derartige Zusätze sehr vorteilhaft als Abbindungs- und Aushärtungsbeschleuniger verwendet werden können.

[0076] Gegenüber den oben erhaltenen Ergebnissen zeigen sie, dass die erfindungsgemäßen Zusätze allgemein ebenso gut aus Mischungen von mehreren Produkten der internen Dehydratisierung von hydrierten Zuckern bestehen können sowie ausschließlich oder zum überwiegendsten Teil nur eines dieser Produkte (beispielsweise Isosorbid, Isomannid oder Sorbitan) enthalten können.

[0077] Zusätzliche Versuche, die an mehreren Zementchargen HTS LAFARGE 52,5 (geringer Gehalt an C3A) durchgeführt wurden, haben ferner bestätigt, dass diese Produkte sich gut dazu eignen, bei 20°C oder 5°C als Abbindungs- und/oder Aushärtungsbeschleuniger oder als Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von mineralischen Bindemitteln verwendet zu werden.

BEISPIEL 7

[0078] Aus einer anderen Zementcharge HP Lafarge hat man auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise die nachstehenden Mörtelzusammensetzungen hergestellt, die mit dem einen oder dem anderen der nachstehenden Zusätze versetzt sind oder nicht:

MÖRTEL T4: Ohne Zusatz (Vergleich),

MÖRTEL 19: 0,3% Sorbitantriöleat SPAN 85, wie in dem oben erwähnten Patent JP 59 121143 beschrieben,

MÖRTEL 20: 1,0% Natriumsulfat,

MÖRTEL 21: 1,0% Kalk,

MÖRTEL 22: 0,3% PRODUKT B,

MÖRTEL 23: 0,3% PRODUKT B + 1,0% Natriumsulfat

MÖRTEL 24: 0,3% PRODUKT B + 1,0% Kalk.

[0079] Man hat die nachstehenden Werte der Ausbreitung, des Abbindebeginns und der Festigkeit nach 24 Stunden (bei 5 und 20°C) erhalten.

MÖRTEL	A (mm)	AB (h:min)	F24Std (5°C) (MPa)	F24Std (20°C) (MPa)
T4	231	3:20	2,7	14,0
19	238	4:45	1,7	12,3
20	227	3:35	3,3	17,4
21	230	3:20	3,3	16,5
22	237	3:40	3,1	15,9
23	237	4:00	3,7	18,6
24	233	3:35	4,3	17,5

[0080] Diese Ergebnisse bestätigen die Bedeutung des PRODUKTS B, das sich anders als der Zusatz vom Typ Sorbitantriöleat verhält. Dieses verhält sich nämlich eher als ein die Abbindung und die Aushärtung verzögerndes Produkt, und zwar sowohl bei 5°C als auch bei 20°C. Es sei auch bemerkt, dass es vorteilhaft sein kann, Isosorbid (PRODUKT B) mit gebräuchlichen Beschleunigern wie Kalk oder Natriumsulfat zu kombinieren.

[0081] Ergänzende Versuche, die an Zementen HTS LAFARGE 52,5 durchgeführt wurden, haben alle diese

Feststellungen insgesamt bestätigt.

Patentansprüche

1. Zusatz für mineralische Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Zusammensetzung umfasst, die mindestens ein internes Dehydratisierungsprodukt eines hydrierten Zuckers enthält, bevorzugt eines hydrierten Monosaccharids, ausgewählt aus den Hexiten, den Pentiten, den Tetriten und deren Gemischen, mit Ausnahme des Produkts, welches aus der Veresterung des internen Dehydratisierungsprodukt eines hydrierten Zuckers mit Fettketten entsteht.

2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dehydratisierungsprodukt aus einem dehydratisierten Hexit, ausgewählt aus Isosorbid, Isomannid, Sorbitan, Mannitan, und Gemischen von mindestens zwei dieser Produkte, besteht.

3. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen Gehalt an dem bzw. den Dehydratisierungsprodukten von mindestens 5%, bevorzugt von mindestens 10%, und noch stärker bevorzugt von mindestens 40% aufweist, wobei diese Prozentanteile als Gesamtrockengewicht des bzw. der Dehydratisierungsprodukte bezogen auf das Trockengewicht der Zusammensetzung angegeben sind.

4. Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Isosorbid und Sorbitan von mindestens 15%, bevorzugt von mindestens 55%, und noch stärker bevorzugt von mindestens 70% aufweist, wobei diese Prozentanteile als Gesamtrockengewicht von Isosorbid und Sorbitan bezogen auf das Trockengewicht der Zusammensetzung angegeben sind.

5. Mineralisches Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es von 0,001 bis etwa 5%, bevorzugt von 0,01 bis 2% eines Zusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält, wobei diese Prozentanteile als Trockengewicht des Zusatzes bezogen auf das Gesamtrockengewicht von dem bzw. den Zementausgangsmaterialien, Zement und/oder Kalk, die in dem mineralischen Bindemittel vorhanden sind, angegeben sind.

6. Verwendung eines Zusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung eines mineralischen Bindemittels.

7. Verwendung einer Zusammensetzung, die mindestens ein internes Dehydratisierungsprodukt eines hydrierten Zuckers enthält, bevorzugt eines hydrierten Monosaccharids, ausgewählt aus den Hexiten, den Pentiten, den Tetriten und deren Gemischen, mit Ausnahme des Produkts, welches aus der Veresterung des internen Dehydratisierungsprodukt eines hydrierten Zuckers mit Fettketten entsteht, zur Herstellung eines Zusatzes für ein mineralisches Bindemittel oder eines mineralischen Bindemittels.

8. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Dehydratisierungsprodukt aus einem dehydratisierten Hexit, bevorzugt ausgewählt aus Isosorbid, Isomannid, Sorbitan, Mannitan, und Gemischen von mindestens zwei dieser Produkte, besteht.

9. Verwendung eines Zusatzes nach Anspruch 6 oder einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 und 8 als Abbinde- und/oder Aushärtbeschleuniger des mineralischen Bindemittels.

10. Verwendung eines Zusatzes nach Anspruch 6 oder einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 und 8 als Verbesserer der mechanischen Eigenschaften des mineralischen Bindemittels im ausgehärteten Zustand.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen