

(19)



(11)

EP 2 714 622 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.2018 Patentblatt 2018/37

(51) Int Cl.:
C04B 40/00 (2006.01) C04B 24/12 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12725357.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/059904

(22) Anmeldetag: **25.05.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/160208 (29.11.2012 Gazette 2012/48)

(54) **ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR MINERALISCHE BINDEMittelZUSAMMENSETZUNGEN**
HARDENING ACCELERATOR FOR MINERAL BINDER COMPOSITIONS
ACCÉLÉRATEUR DE DURCISSEMENT POUR COMPOSITIONS DE LIANT MINÉRALES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **BÜRGE, Christian**
CH-5503 Schafisheim (CH)
- **KURZ, Christophe**
CH-5304 Endingen (CH)
- **MÄDER, Gilbert**
CH-8460 Marthalen (CH)

(30) Priorität: **26.05.2011 EP 11167672**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.2014 Patentblatt 2014/15

(74) Vertreter: **Sika Patent Attorneys**
c/o Sika Technology AG
Corp. IP Dept.
Tüffenwies 16
Postfach
8048 Zürich (CH)

(73) Patentinhaber: **Sika Technology AG**
6340 Baar (CH)

(72) Erfinder:
• **MARAZZANI, Beat**
CH-8102 Oberengstringen (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-03/000617 US-A- 4 943 323
US-A- 4 990 190

EP 2 714 622 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Erhärtungsbeschleuniger für mineralische Bindemittelzusammensetzungen sowie eine mineralische Bindemittelzusammensetzung enthaltend einen Erhärtungsbeschleuniger. Des Weiteren bezieht sich die Erfindung auf einen Formkörper, erhältlich durch Aushärten einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung, sowie mehrere Verwendungen eines Erhärtungsbeschleunigers.

10 Stand der Technik

[0002] Erhärtungsbeschleuniger werden in mineralischen Bindemitteln eingesetzt um das Erhärten von Bindemittelzusammensetzungen nach dem Anmachen mit Wasser zu beschleunigen. Dies kann z.B. notwendig sein, um ein Betonieren bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen oder um die Frühfestigkeit von Mörtel- oder Betonzusammensetzungen zu erhöhen.

15 **[0003]** In diesem Zusammenhang sind verschiedene Substanzen bekannt, welche das Erhärten von mineralischen Bindemitteln, insbesondere zementösen Bindemitteln, beschleunigen. Gebräuchlich sind beispielsweise Erhärtungsbeschleuniger basierend auf Aminoalkoholen, Halogeniden, Pseudohalogeniden, Nitriten, Nitraten, Aluminiumsalzen, Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden, Glykolen, Glycerin oder α -Hydroxycarbonsäuren.

20 **[0004]** Die WO 2003/000617 A1 (Sika AG) beschreibt z.B. einen Erhärtungsbeschleuniger basierend auf einem Alkanolamin, einem anorganischen Nitrat, einer Carbonsäure und einem Polyol.

[0005] Die US 4,990,190 (Grace) zielt auf die Verwendung von Triisopropanolamin (TIPA) als Additiv zur Erhöhung der 28-Tage-Festigkeit von Portlandzementen ab. In Beispiel 3 wird zudem eine Kombinationen von Triisopropanolamin (Ti-PA) und Triethanolamin (TEA) beschrieben.

25 **[0006]** Bekannte Erhärtungsbeschleuniger weisen jedoch verschiedene Nachteile auf. So besteht bei Halogeniden, Pseudohalogeniden, Nitriten und Nitraten in Beton die Gefahr von Spannungsrissskorrosion an Spannstählen. Alkalihydroxide, Aluminiumsalze, Glykole und Glycerin zeigen häufig ein unerwünschtes Ansteifverhalten und α -Hydroxycarbonsäuren sind dosierungssensitiv.

30 **[0007]** Es besteht daher nach wie vor Bedarf nach verbesserten Erhärtungsbeschleunigern für mineralische Bindemittel, welche die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

Darstellung der Erfindung

35 **[0008]** Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen verbesserten Erhärtungsbeschleuniger für mineralische Bindemittelzusammensetzungen zu schaffen. Der erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger soll gegenüber bekannten Erhärtungsbeschleunigern insbesondere höhere Frühdruckfestigkeiten von Mörtel- und/oder Betonzusammensetzungen ermöglichen.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemässe Aufgabe durch einen Erhärtungsbeschleuniger gemäss Anspruch 1 gelöst werden kann.

40 **[0010]** Demnach beinhaltet der erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger eine Kombination aus

a) einem ersten Aminoalkohol (**A**) mit wenigstens einer primären Alkoholgruppe und

b) einem zweiten Aminoalkohol (**E**) mit wenigstens einer sekundären Alkoholgruppe;

45 wobei der erste Aminoalkohol (**A**) ausgewählt ist aus N-Ethyldiethanolamin (EDEA), N-Butyldiethanolamin (BDEA), 2-(Diisopropylamino)ethanol, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-Methyldiethanolamin (MDEA), Diethanolamin (DEA), 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), 3-Amino-1,2-propandiol (APD) und/oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol.

50 **[0011]** Wie sich gezeigt hat, kann durch die erfindungsgemässe Kombination von Aminoalkoholen die Frühdruckfestigkeit von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen signifikant erhöht werden. Dies in einem Masse, welches über der maximal erreichbaren Frühdruckfestigkeit bei optimaler Dosierung von nur einem der beiden Aminoalkohole (**A**) oder (**E**) liegt. Insbesondere ist es durch die erfindungsgemässe Kombination von Aminoalkoholen sogar möglich, Frühdruckfestigkeiten zu erreichen, welche höher sind, als die Summe der Frühdruckfestigkeiten der einzelnen Aminoalkohole bei optimaler Dosierung zusammen. Mit anderen Worten wirken die Aminoalkohole in der erfindungsgemässen Kombination synergetisch zusammen.

55 **[0012]** Im Vergleich mit einer Nullprobe ohne zugesetzten Erhärtungsbeschleuniger lassen sich mit den erfindungs-

gemässen Erhärtungsbeschleunigern die Frühdruckfestigkeiten nach 24 Stunden bzw. 1 Tag um bis zu 22% steigern.

[0013] Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass sich die benötigten Mengen an Aminoalkoholen aufgrund der erfindungsgemässen Kombination im Vergleich mit den einzeln eingesetzten Aminoalkoholen teilweise markant reduzieren lassen und zugleich eine Verbesserung der Frühdruckfestigkeit erzielbar ist.

[0014] Zudem wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger bezüglich unerwünschtem Ansteifverhalten von zementösen Systemen unproblematisch sind. Weiter kann aufgrund der Zusammensetzung der erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger davon ausgegangen werden, dass die Gefahr von Spannungsrissskorrosion von Spannstählen in Betonbauten bei Verwendung der Erhärtungsbeschleuniger gering ist. Des Weiteren ist die Dosierungssensitivität im Vergleich zu bekannten Erhärtungsbeschleunigern gering.

[0015] Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0016] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft einen Erhärtungsbeschleuniger für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, beinhaltend eine Kombination aus

a) einem ersten Aminoalkohol (**A**) mit wenigstens einer primären Alkoholgruppe und

b) einem zweiten Aminoalkohol (**E**) mit wenigstens einer sekundären Alkoholgruppe;

wobei der erste Aminoalkohol (**A**) ausgewählt ist aus N-Ethyldiethanolamin (EDEA), N-Butyldiethanolamin (BDEA), 2-(Diisopropylamino)ethanol, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-Methyldiethanolamin (MDEA), Diethanolamin (DEA), 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), 3-Amino-1,2-propandiol (APD) und/oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol.

[0017] Die beiden Aminoalkohole (**A**) und (**E**) sind dabei insbesondere individuelle und/oder chemisch unterscheidbare Substanzen.

[0018] Der erste und der zweite Aminoalkohol werden lediglich der Klarheit halber mit den Buchstaben **A** bzw. **E** gekennzeichnet. Diese Kennzeichnung ist in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

[0019] Grundsätzlich können die beiden Aminoalkohole (**A**) und (**E**) unabhängig voneinander als solche und/oder in Form von Salzen vorliegen. Aminoalkohole also solche sind entsprechend keine Salze. Auch Mischungen aus Salzen und Aminoalkoholen als solche sind möglich. In einer vorteilhaften Ausführungsform werden der erste Aminoalkohol (**A**) und der zweite Aminoalkohol (**E**) als solche oder als Reinsubstanzen eingesetzt. In diesem Fall liegen die beiden Aminoalkohol (**A**) und (**E**) entsprechend nicht als Salze vor. Dies erleichtert insbesondere die Herstellung oder Bereitstellung der Aminoalkohole.

[0020] Unter dem Ausdruck "mineralisches Bindemittel" ist insbesondere ein Bindemittel zu verstehen, welches in Anwesenheit von Wasser in einer Hydratationsreaktion zu festen Hydraten oder Hydratphasen reagiert. Dies kann beispielsweise ein hydraulisches Bindemittel (z.B. Zement oder hydraulischer Kalk), ein latent hydraulisches Bindemittel (z.B. Schlacke), ein puzzolanisches Bindemittel (z.B. Flugasche) oder ein nicht hydraulisches Bindemittel (Gips oder Weisskalk) sein. Unter einem "zementösen Bindemittel" oder einer "zementösen Bindemittelzusammensetzung" wird vorliegend insbesondere ein Bindemittel oder eine Bindemittelzusammensetzung mit einem Anteil von wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 35 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 65 Gew.-%, Zementklinker verstanden. Der Zementklinker ist bevorzugt ein Portlandzementklinker. Mit Zementklinker ist im vorliegenden Zusammenhang insbesondere gemahlener Zementklinker gemeint.

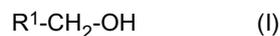
[0021] Insbesondere enthält das mineralische Bindemittel oder die Bindemittelzusammensetzung ein hydraulisches Bindemittel, bevorzugt Zement. Besonders bevorzugt ist ein Zement mit einem Zementklinkeranteil von ≥ 35 Gew.-%, insbesondere ist der Zement vom Typ CEM I (gemäss Norm EN 197-1). Ein Anteil des hydraulischen Bindemittels am gesamten mineralischen Bindemittel beträgt mit Vorteil wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 35 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 65 Gew.-%. Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform besteht das mineralische Bindemittel wenigstens 95 Gew.-% aus hydraulischem Bindemittel, insbesondere aus Zementklinker.

[0022] Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die Bindemittelzusammensetzung zusätzlich oder anstelle eines hydraulischen Bindemittels andere Bindemittel enthält. Dies sind insbesondere latent hydraulische Bindemittel und/oder puzzolanische Bindemittel. Geeignete latenthydraulische und/oder puzzolanische Bindemittel sind z.B. Schlacke, Flugasche und/oder Silicastaub. Ebenso kann die Bindemittelzusammensetzung inerte Stoffe wie z.B. Kalksteinmehl, Quarzmehl und/oder Pigmente enthalten. In einer vorteilhaften Ausführungsform enthält das mineralische Bindemittel 5 - 95 Gew.-%, insbesondere 5 - 65 Gew.-%, im Speziellen 15 - 35 Gew.-%, latenthydraulische und/oder puzzolanische Bin-

demittel.

[0023] Allgemein werden Alkohole oder Alkoholgruppen nach der Anzahl der Nichtwasserstoffnachbarn des Kohlenstoffatoms, an welchem sich die Hydroxygruppe befindet, eingeteilt. Bei primären Alkoholen oder Alkoholgruppen trägt das Hydroxygruppen-tragende Kohlenstoffatom genau zwei Wasserstoffatome und ein Nichtwasserstoffatom, bei sekundären Alkoholen genau ein Wasserstoffatom und zwei Nichtwasserstoffatome, und bei tertiären gar kein Wasserstoffatom und drei Nichtwasserstoffatome.

[0024] Unter einer "primären Alkoholgruppe" wird im vorliegenden Zusammenhang daher insbesondere eine Gruppe der Formel (I) verstanden. Entsprechend ist eine "sekundäre Alkoholgruppe" vorliegend insbesondere eine Gruppe der Formel (II).



[0025] R^1 , R^2 und R^3 stellen dabei organische Reste dar, welche über Nichtwasserstoffatome, insbesondere Kohlenstoffatome, an das Hydroxygruppen-tragende Kohlenstoffatom gebunden sind.

[0026] Eine analoge Einteilung existiert auch bei den Aminen oder Amingruppen. Eine Amingruppe, welche genau zwei Wasserstoff-Atome und ein Nichtwasserstoffatom trägt wird als primäre Amingruppe bezeichnet. Eine Amingruppe, welche genau ein Wasserstoffatom und zwei Nichtwasserstoffatome trägt wird als sekundäre Amingruppe bezeichnet, während eine Amingruppe, welche kein Wasserstoff-Atom und drei Nichtwasserstoffatome trägt, als tertiäre Amingruppe bezeichnet wird.

[0027] Unter einer "primären Amingruppe" wird im vorliegenden Zusammenhang daher insbesondere eine Gruppe der Formel (III) verstanden. Eine "sekundäre Amingruppe" ist vorliegend insbesondere eine Gruppe der Formel (IV). Unter einer "tertiären Amingruppe" wird entsprechend insbesondere eine Gruppe der Formel (V) verstanden.



[0028] R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 stellen dabei organische Reste dar, welche über Nichtwasserstoffatome, insbesondere Kohlenstoffatome, an das Stickstoffatom gebunden sind.

[0029] Unter "Frühdruckfestigkeit" wird im vorliegenden Zusammenhang insbesondere eine Druckfestigkeit nach 24 Stunden verstanden. Die Druckfestigkeiten sind insbesondere entsprechend der Norm EN 12390-3 definiert.

[0030] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform weist der erste Aminoalkohol (**A**) wenigstens zwei primäre Alkoholgruppen auf. Insbesondere kann es auch vorteilhaft sein, wenn der erste Aminoalkohol (**A**) über wenigstens drei primäre Alkoholgruppen verfügt.

[0031] Weiter bevorzugt sind sämtliche Alkoholgruppen des ersten Aminalkohols (**A**) primäre Alkoholgruppen. In diesem Fall verfügt der erste Aminoalkohol insbesondere nicht über sekundäre und/oder tertiäre Alkoholgruppen.

[0032] Insbesondere weist der erste Aminoalkohol (**A**) wenigstens eine primäre und/oder wenigstens eine sekundäre Amingruppe auf. Im Speziellen verfügt der erste Aminoalkohol (**A**) ausschliesslich über primäre und/oder sekundäre Amingruppen. Insbesondere beinhaltet der erste Aminoalkohol (**A**) keine tertiäre Amingruppe.

[0033] Prinzipiell ist es aber auch möglich, dass der erste Aminoalkohol (**A**) sowohl primäre als auch sekundäre

Alkoholgruppen aufweist. Ebenso kann der erste Aminoalkohol grundsätzlich primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amingruppen aufweisen. In diesen Fällen ist mit Vorteil die Anzahl an primären Alkoholgruppen im ersten Aminoalkohol (A) grösser als die Anzahl an sekundären Alkoholgruppen. Weiter vorteilhaft in diesen Fällen ist die Anzahl an primären Alkoholgruppen plus die Anzahl der primären und sekundären Amingruppen im ersten Aminoalkohol A grösser als die

Anzahl an sekundären Alkoholgruppen plus die Anzahl der tertiären Amingruppen.
[0034] Besonders vorteilhaft ist der erste Aminoalkohol (A) Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), N-Methyldiethanolamin (MDEA), Diethanolamin (DEA) und/oder 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD). Insbesondere ist der erste Aminoalkohol (A) Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan und/oder N-Methyldiethanolamin (MDEA).

[0035] Diese Vertreter von Aminoalkoholen (A) haben sich im Hinblick auf die erfindungsgemässen Vorteile als besonders geeignet erwiesen. Insbesondere können mit den letztgenannten Aminoalkoholen hohe Wirkungen bei geringen Dosierungen erreicht werden.

[0036] Der zweite Aminoalkohol (E) weist insbesondere wenigstens zwei sekundäre Alkoholgruppen auf. In einer bevorzugten Variante sind sämtliche Alkoholgruppen des zweiten Aminoalkohols (E) ausschliesslich sekundäre Alkoholgruppen. Insbesondere beinhaltet der zweite Aminoalkohol (E) in diesem Fall keine primären und/oder tertiären Alkoholgruppen.

[0037] Im Besonderen weist der zweite Aminoalkohol (E) wenigstens eine tertiäre Amingruppe auf. Insbesondere beinhaltet der zweite Aminoalkohol (E) ausschliesslich tertiäre Amingruppen.

[0038] Prinzipiell ist es aber auch möglich, dass der zweite Aminoalkohol (E) sowohl primäre als auch sekundäre Alkoholgruppen aufweist. Ebenso kann der erste Aminoalkohol grundsätzlich primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amingruppen aufweisen. In diesen Fällen ist mit Vorteil die Anzahl an sekundären Alkoholgruppen im zweiten Aminoalkohol (E) grösser als die Anzahl an primären Alkoholgruppen. Weiter vorteilhaft ist in diesen Fällen die Anzahl an sekundären Alkoholgruppen plus die Anzahl der tertiären Amingruppen im zweiten Aminoalkohol (E) grösser als die Anzahl an primären Alkoholgruppen plus die Anzahl an primären und sekundären Amingruppen.

[0039] Der zweite Aminoalkohol (E) ist insbesondere ausgewählt aus Diisopropanolamin (DiPA), Triisopropanolamin (TiPA), N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (THPED) und/oder N-Methyldiisopropanolamin (MDiPA).

[0040] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform ist der zweite Aminoalkohol (E) Triisopropanolamin (TiPA), N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (THPED) und/oder N-Methyldiisopropanolamin (MDiPA). Ganz besonders vorteilhaft ist der zweite Aminoalkohol (E) N-Methyldiisopropanolamin (MDiPA).

[0041] Derartige Aminoalkohole (E) haben sich in Kombination mit den vorstehend genannten Aminoalkoholen (A) als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0042] Der erste Aminoalkohol (A) und/oder der zweite Aminoalkohol (E) bestehen gemäss einer bevorzugten Variante ausschliesslich aus C-, H-, N- und O-Atomen.

[0043] Wie es sich gezeigt hat, liegt das Molekulargewicht M_w des ersten Aminoalkohols (A) und/oder des zweiten Aminoalkohols (E) zudem vorteilhafterweise im Bereich von 60 - 500 g/mol, insbesondere 80 - 300 g/mol, bevorzugt 100 - 300 g/mol, liegt. Ein Molekulargewicht pro Alkoholgruppe ($M_w/\text{Anzahl OH}$) des ersten Aminoalkohols (A) und/oder des zweiten Aminoalkohols (E) liegt dabei mit Vorteil im Bereich von 30 - 150 g/mol, insbesondere 35 - 120 g/mol.

[0044] Aminoalkohole mit derartigen Molekulargewichten zeigen eine optimale Wirkung als Komponenten der erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger.

[0045] Besonders bevorzugt ist der erste Aminoalkohol (A) und/oder der zweite Aminoalkohol (E) ein β -Aminoalkohol. Damit ist insbesondere gemeint, dass die Amingruppe im ersten Aminoalkohol (A) und/oder im zweiten Aminoalkohol (E) relativ zur Hydroxylgruppe in β -Position oder an einem β -Kohlenstoffatom gebunden ist. Bei mehreren Alkoholgruppen und/oder Amingruppen gilt dies insbesondere für sämtliche dieser funktionellen Gruppen. Entsprechend sind die Hydroxylgruppe der Alkoholgruppe und das Stickstoffatom der Amingruppe insbesondere an zwei unterschiedlichen und direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden.

[0046] Ebenso hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn im ersten Aminoalkohol (A) und/oder im zweiten Aminoalkohol (E) die Anzahl an Alkoholgruppen grösser ist als die Anzahl an Amingruppen. Im Speziellen ist die Anzahl an Alkoholgruppen oder Hydroxygruppen gleich der Anzahl der Amingruppen plus 1, 2, 3 oder 4. Dadurch wird eine optimale Wirkung erreicht.

[0047] Mit Vorteil liegt ein Gewichtsverhältnis des ersten Aminoalkohols (A) zum zweiten Aminoalkohol (E) im Bereich von 100:1 - 1:100, bevorzugt 50:1 - 1:50, weiter bevorzugt 10:1 - 1:10. Derartige Gewichtsverhältnisse ergeben besonders hohe Frühfestigkeitswerte.

[0048] Der erste Aminoalkohol (A) und/oder der zweite Aminoalkohol (E) können z.B. als Reinsubstanz, insbesondere mit einer Reinheit von ≥ 95 Gew.-%, eingesetzt werden.

[0049] Unabhängig voneinander werden die beiden Aminoalkohole (A) und (E) bevorzugt in flüssiger Form verwendet, insbesondere als Lösung oder Dispersion. Bevorzugt sind wässrige Lösungen und/oder Dispersionen mit einem Anteil der Aminoalkohole von jeweils von 5 - 99 Gew.-%, bevorzugt 20 - 70 Gew.-%, insbesondere 40 - 60 Gew.-%. Damit wird eine optimale Vermischung erreicht.

[0050] Dabei ist es möglich, einen der beiden Aminoalkohole als Reinsubstanz und den anderen der beiden Amino-

alkohole als Lösung oder Dispersion einzusetzen.

[0051] Grundsätzlich können die beiden Aminoalkohol (A) und (E) unabhängig voneinander aber auch in fester Form eingesetzt werden, z.B. als Pulver und/oder auf einem festen Trägermaterial aufgebracht.

[0052] Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt im erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger zusätzlich wenigstens eine weitere erhärtungsbeschleunigende Substanz vor.

[0053] Grundsätzlich können hierfür eine Vielzahl von dem Fachmann bekannten Substanzen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft umfasst die weitere erhärtungsbeschleunigende Substanz jedoch ein oder mehrere der folgenden Vertreter umfasst:

- a) ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalinitrate
- b) ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalinitrite
- c) ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalithiocyanate
- d) ein oder mehrere α -Hydroxycarbonsäuren
- e) ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide
- f) Glycerin und/oder Glycerinderivate
- g) ein oder mehrere Glykole und/oder Glykolderivate
- h) ein oder mehrere Aluminiumsalze
- i) ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide.

[0054] Wie es sich gezeigt hat, sind die erfindungsgemässen Kombinationen von Aminoalkoholen mit diesen Vertretern im Allgemeinen kompatibel.

[0055] Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn im Erhärtungsbeschleuniger des Weiteren wenigstens ein Zusatzmittel, insbesondere ein Betonzusatzmittel und/oder ein Mörtelzusatzmittel, enthalten ist. Das wenigstens eine Zusatzmittel umfasst insbesondere einen Entschäumer, einen Farbstoff, ein Konservierungsmittel, ein Fliessmittel, einen Verzögerer, einen Luftporenbildner, einen Schwindreduzierer und/oder einen Korrosionsinhibitor oder Kombinationen davon.

[0056] Mit Vorteil beinhaltet das wenigstens eine Zusatzmittel ein Fliessmittel. Dieses beinhaltet im Speziellen ein Polycarboxylat, insbesondere einen Polycarboxylatether. Insbesondere ist das Fliessmittel ein Kammpolymer umfassend ein Polycarboxylatrückgrat mit daran gebundenen Polyetherseitenketten. Die Seitenketten sind dabei insbesondere über Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an das Polycarboxylatrückgrat gebunden.

[0057] Entsprechende Polycarboxylatether und Herstellungsverfahren sind beispielsweise offenbart in EP 1 138 697 B1 auf Seite 7 Zeile 20 bis Seite 8 Zeile 50, sowie in dessen Beispielen oder in EP 1 061 089 B1 auf Seite 4, Zeile 54 bis Seite 5 Zeile 38 sowie in deren Beispielen. In einer Abart davon, wie sie in EP 1 348 729 A1 auf Seite 3 bis Seite 5 sowie in deren Beispielen beschrieben sind, kann das Kammpolymer in festem Aggregatzustand hergestellt werden.

[0058] Derartige Kammpolymere werden auch von Sika Schweiz AG unter der Handelsnamenreihe ViscoCrete® kommerziell vertrieben.

[0059] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Bindemittelzusammensetzung enthaltend ein mineralisches Bindemittel und einen wie vorstehend beschriebenen Erhärtungsbeschleuniger.

[0060] Der erste Aminoalkohol (A) und der zweite Aminoalkohol (E) weisen als Reinsubstanz bezogen auf das mineralische Bindemittel bevorzugt jeweils einen Anteil von 0.01 - 6 Gew.-%, insbesondere 0.01 - 4 Gew.-%, weiter bevorzugt 0.025 - 3 Gew.-%, insbesondere 0.05 - 3 Gew.-% oder 0.08 - 1.5 Gew.-%, auf. Bei derartigen Anteilen wird eine optimale Wirkung des Erhärtungsbeschleunigers erzielt.

[0061] Mit Vorteil ist zudem ein wie vorstehend beschriebenes Fliessmittel, insbesondere ein Polycarboxylatether vorhanden. Falls vorhanden, weist das Fliessmittel bezogen auf das mineralische Bindemittel mit Vorteil einen Anteil von 0.01 - 6 Gew.-%, insbesondere 0.1 - 4 Gew.-%, weiter bevorzugt 0.5 - 3 Gew.-%, auf. Aufgrund der Kombination des erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleunigers und des Fliessmittels kann die Verarbeitbarkeit der Bindemittelzusammensetzung verbessert werden und zugleich werden höhere Druckfestigkeiten erreicht. Wie sich gezeigt hat, beeinträchtigt das Fliessmittel die Wirkung des Erhärtungsbeschleunigers dabei kaum oder gar nicht.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Bindemittelzusammensetzung zusätzlich feste Aggregate, insbesondere Kies, Sand und/oder Gesteinskörnungen. Entsprechende Bindemittelzusammensetzungen können beispielsweise als Mörtelmischungen oder Betonmischungen eingesetzt werden.

[0063] Insbesondere enthält die Bindemittelzusammensetzung zusätzlich Wasser, wobei ein Gewichtsverhältnis von Wasser zu mineralischem Bindemittel bevorzugt im Bereich von 0.25 - 0.8, insbesondere 0.3 - 0.6, bevorzugt 0.35 - 0.5, liegt. Derartige Bindemittelzusammensetzungen lassen sich als Mörtelmischungen oder Betonmischungen direkt verarbeiten.

[0064] Ein zusätzlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf einen Formkörper, welcher erhältlich ist durch Aushärten einer wie vorstehend beschriebenen Bindemittelzusammensetzung nach Zugabe von Wasser. Der so hergestellte Formkörper kann dabei nahezu jede beliebige Form aufweisen und beispielsweise Bestandteil eines Bauwerks, wie z.B. eines Gebäudes, eines Mauerwerks oder einer Brücke, sein.

[0065] Weitere Aspekte der Erfindung betreffen verschiedene Verwendungen des erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleunigers.

[0066] Insbesondere lässt der erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger zur Beschleunigung der Erhärtung von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen, insbesondere zementösen Bindemittelzusammensetzungen verwenden.

[0067] Ebenso eignet sich der erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger zur Erhöhung der Frühdruckfestigkeit, insbesondere der Druckfestigkeit nach 24 Stunden, von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen, bevorzugt zementösen Bindemittelzusammensetzungen.

[0068] Die mineralischen Bindemittelzusammensetzungen sind dabei wie vorstehend beschrieben definiert.

Ausführungsbeispiele

1. Verwendete Substanzen und Methoden

1.1 Aminoalkohole

[0069] Folgende Aminoalkohole wurden für die Ausführungsbeispiele verwendet (Tabelle 1):

Tabelle 1: Verwendete Aminoalkohole

Abkürzung	Substanz	CAS-#	Verwendungsform
TRIS	Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan	77-86-1	40 Gew.-% in H ₂ O
MDEA	N-Methyldiethanolamin	105-59-9	Reinsubstanz
DEA	Diethanolamin	111-42-2	90 Gew.-% in H ₂ O
AMPD	2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol	115-69-5	50 Gew.-% in H ₂ O
TiPA	Triisopropanolamin	122-20-3	50 Gew.-% in H ₂ O
THPED	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin	102-60-3	50 Gew.-% in H ₂ O
MDiPA	N-Methyldiisopropanolamin	4402-30-6	Reinsubstanz

[0070] Sämtliche der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen sind kommerziell bei verschiedenen Anbietern in Reinform (Reinheit > 97%) erhältlich.

[0071] TRIS, DEA, AMPD und TiPA, welche in Reinform fest oder hochviskos sind, wurden in Form von wässrigen Lösungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen an Reinsubstanzen eingesetzt.

[0072] Bei TRIS, MDEA, DEA und AMPD handelt es sich um Aminoalkohole, welche ausschliesslich primäre Alkoholgruppen aufweisen. Jeder dieser Aminoalkohole verfügt über genau 1 Aminogruppe, welche relativ zu den Hydroxylgruppen in β -Position steht.

[0073] TiPA, THPED und MDiPA sind Aminoalkohole, welche ausschliesslich sekundäre Alkoholgruppen sowie tertiäre Aminogruppen aufweisen. Die Aminogruppen stehen dabei relativ zu den Hydroxylgruppen ebenfalls in β -Position.

1.2 Bereitstellung der Erhärtungsbeschleuniger

[0074] Die Erhärtungsbeschleuniger für die Vergleichsversuche als auch für die erfindungsgemässen Versuche wurden jeweils dem Anmachwasser für die Mörtelmischungen zugemischt, welches anschliessend zum Anrühren der Mörtelmischungen verwendet wurde.

1.3 Weitere Zusatzmittel

[0075] Bei sämtlichen der nachstehend beschriebenen Mörtelversuche wurde ein modifiziertes Polycarboxylat in Form von Sika® ViscoCrete®-3081 S als Fließmittel eingesetzt. Sika® ViscoCrete®-3081 S ist ein Kammpolymer mit Polycarboxylatrückgrat und über Estergruppen gebundenen Polyalkylenoxid-Seitenketten. Das Fließmittel wurde in einer Konzentration von 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt und ebenfalls vorgängig dem Anmachwasser zugemischt.

1.4 Mörtelmischungen

[0076] Die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger wurde in Mörtelmischungen getestet. Hierfür wurde ein Mörtel wie in Tabelle 2 spezifiziert verwendet.

Tabelle 2: Trockenzusammensetzung der verwendeten Mörtelmischungen (Grösstkorn 8 mm).

Komponente	Menge [g]
Portlandzement - Schweizer CEM I 42.5 N - Feinheit nach Blaine: 3'600 cm ² /g	750
Kalksteinfüller	141
Sand 0-1 mm	738
Sand 1-4 mm	1107
Sand 4-8 mm	1154

[0077] Als Zement wurde Schweizer CEM I 42.5 N (= Mischung von Zementen aus Normo 4 [Siggenthal /Holcim AG], Vigier CEM I 42.5N [Vigier Ciment AG] und CEM I 42.5 N [Wildegg /Jura cement] im Gewichtsverhältnis 1:1:1) mit einer Feinheit nach Blaine von 3'600 cm²/g eingesetzt. Die Sande, der Kalksteinfüller und der Zement wurden 1 Minute in einem Hobart-Mischer trocken gemischt. Innerhalb von 30 Sekunden wurde das Anmachwasser, in dem das Fließmittel (1.0 Gew.-% bezogen auf Zement) und gegebenenfalls der Erhärtungsbeschleuniger gelöst oder dispergiert war, zugegeben und noch weitere 2.5 Minuten gemischt. Die Gesamt-Mischzeit nass dauerte jeweils 3 Minuten. Der Wasser/Zement-Wert (w/z-Wert) betrug durchwegs 0.4.

1.5 Testverfahren

[0078] Zur Bestimmung der Wirksamkeit der erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger wurde die Druckfestigkeit der Mörtelmischungen 24 h Stunden bzw. 1 Tag (1 d) sowie 7 Tage (7d) nach dem Anmachen der Mörtelmischungen bestimmt. Dabei wurde unmittelbar nach dem Anmachen der Mörtelmischungen auch das jeweilige Ausbreitmass (ABM) gemessen.

[0079] Die Prüfung zur Bestimmung der Druckfestigkeit (in N/mm²) erfolgte an Prismen (40 x 40 x 160mm) gemäss Norm EN 12390-1 bis 12390-4. Das Ausbreitmass (ABM) des Mörtels wurde gemäss EN 1015-3 bestimmt.

2. Individuelle Aminoalkohole

[0080] Die in Kapitel 1.1 genannten Aminoalkohole wurden zu Vergleichszwecken einzeln und in verschiedenen Dosierungen als Erhärtungsbeschleuniger in Mörtelversuchen eingesetzt (Versuche M1 - M14).

[0081] Daraufhin wurden, wie vorstehend beschrieben (Kapitel 1.4), die Druckfestigkeit sowie das Ausbreitmass der jeweiligen Mörtelmischungen bestimmt. R ist eine Referenzprobe, welche keinen Erhärtungsbeschleuniger bzw. Aminoalkohol enthält, ansonsten aber eine identische Zusammensetzung aufweist, wie die Versuche M1 - M14.

[0082] Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Wirkung der verschiedenen Aminoalkohole in Mörtelmischungen. Die Aminoalkohole wurden dabei bezüglich ihrem Strukturtyp mit "A" oder "E" gekennzeichnet. "A"-Typen entsprechen den vorgängig beschriebenen ersten Aminoalkoholen mit einer primären Alkoholgruppe, während "E"-Typen den zweiten Aminoalkoholen mit sekundären Alkoholgruppen entsprechen.

[0083] Für jeden Aminoalkohol sind jeweils zwei Dosierungen angegeben: Eine Dosierung entspricht der optimalen Dosierung, welche für den jeweiligen Aminoalkohol die bestmögliche Druckfestigkeitssteigerung ergibt. Eine weitere

EP 2 714 622 B1

und weniger effektive Dosierung ist jeweils zu Vergleichszwecken aufgeführt.

[0084] Die Dosierungen beziehen sich auf den Bindemittelgehalt bzw. den in der Mörtelmischung vorliegenden Zementgehalt. Bei TRIS, DEA, AMPD, TiPA und THPED beziehen sich die Dosierungen auf die in Kapitel 1.1 genannten Lösungen, bei den übrigen Aminoalkoholen auf die jeweilige unverdünnte Substanz in Reinform (Reinheit > 97%).

*Tabelle 3: Wirkung individueller Aminoalkohole bei verschiedenen Dosierungen. Die Spalten "1 d" und "7 d" geben die Druckfestigkeiten nach 1 Tag bzw. 7 Tagen an. Die Spalten " Δ (1d)" und " Δ (7d)" geben die prozentuale Veränderung der jeweiligen Druckfestigkeit bezogen auf die Referenzprobe **R** an.*

Nr.	Aminoalkohol (Typ)	Dosierung [Gew.-%]	ABM [mm]	Druckfestigkeit [MPa]/ Steigerung			
				1 d	Δ (1d)	7d	Δ (7d)
R	Ohne (Referenz)	0	194	31.1	0%	58.1	0%
M1	TRIS (A)	0.1	200	30.3	-3%	59.0	+2%
M2		0.4	192	32.2	+4%	58.0	0%
M3	MDEA (A)	0.05	201	36.9	+13%	62.0	+7%
M4		0.15	191	37.0	+13%	59.6	+3%
M5	DEA (A)	0.1	186	30.3	-3%	57.3	-1%
M6		0.3	182	34.5	+11%	59.9	+3%
M7	AMPD (A)	0.3	186	33.6	+8%	59.8	+3%
M8		0.9	188	35.5	+14%	60.4	+4%
M9	TiPA (E)	0.1	196	35.1	+13%	63.7	+10%
M10		0.3	195	35.2	+13%	63.3	+9%
M11	THPED (E)	1.0	175	36.4	+13%	62.1	+7%
M12		2.0	165	35.7	+11%	61.2	+5%
M13	MDiPA (E)	0.3	192	34.8	+16%	61.7	+6%
M14		0.9	183	34.5	+15%	58.7	+1%

3. Erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger

[0085] Tabelle 4 gibt einen Überblick über verschiedene Mörtelversuche (**M21 - M34**) mit erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleunigern. **R** ist wiederum eine Referenzprobe, welche keinen Erhärtungsbeschleuniger bzw. Aminoalkohol enthält, ansonsten aber eine identische Zusammensetzung aufweist, wie die Versuche **M21 - M34**.

[0086] Die erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger bestehen dabei aus einem ersten Aminoalkohol (**A**) (Spalte A in Tabelle 2; Strukturtyp "A") und einem zweiten Aminoalkohol (**E**) (Spalte E in Tabelle 2; Strukturtyp "E"). In Klammern ist die jeweilige Dosierung der Aminoalkohole (Gew.-% bezogen auf Zement) angegeben. Bezüglich der Dosierungen gilt das Gleiche, wie bereits in Kapitel 1.4 ausgeführt.

[0087] Zu jedem Mörtelversuch sind in der Spalte "Druckfestigkeitssteigerung" die jeweiligen prozentualen Erhöhungen der Druckfestigkeit aufgrund der erfindungsgemässen Erhärtungsbeschleuniger gegenüber der Referenzprobe **R** nach 1 Tag [Spalte " Δ (1d)"] und 7 Tagen [Spalte " Δ (7d)"] angegeben.

[0088] Die Wirkung der Erhärtungsbeschleuniger wurde zudem in entsprechend den 4 folgenden Kategorien eingeteilt:

Kategorie "-": Steigerung der Druckfestigkeit mit Erhärtungsbeschleuniger (Kombination aus Aminoalkoholen (**A**) und (**E**)) geringer als Steigerung der Druckfestigkeit mit der besseren der beiden Einzelkomponenten (Aminoalkohol (**A**) oder Aminoalkohol (**E**));

Kategorie "=": Steigerung der Druckfestigkeit mit Erhärtungsbeschleuniger gleich wie Steigerung der Druckfestigkeit mit der besseren der beiden Einzelkomponenten;

Kategorie "+": Steigerung der Druckfestigkeit mit Erhärtungsbeschleuniger höher als Steigerung der Druckfestigkeit mit der besseren der beiden Einzelkomponente;

Kategorie "++": Steigerung der Druckfestigkeit mit Erhärtungsbeschleuniger höher als Summe der Druckfestigkeitssteigerungen der beiden Einzelkomponenten zusammen gerechnet.

EP 2 714 622 B1

[0089] Die entsprechende Kategorie ist in Tabelle 4 jeweils in der Spalte "Kat." vermerkt.

Tabelle 4: Wirkung erfindungsgemässer Erhärtungsbeschleuniger.

Nr.	A (Dosierung)	E (Dosierung)	Druckfestigkeitssteigerung			
			Δ (1d)	Kat.	Δ (7d)	Kat.
R	Ohne	Ohne	0%	=	0%	=
M21	TRIS (0.4%)	TiPA (0.1%)	+20%	++	+10%	=
M22		TiPA (0.3%)	+21%	++	+11%	++
M23		THPED (1.0%)	+22%	++	+6%	-
M24		THPED (2.0%)	+21%	++	+8%	++
M25		MDiPA (0.3%)	+22%	++	+7%	++
M26		MDiPA (0.9%)	+17%	+	+5%	++
M27	TRIS (0.1%)	TiPA (0.1%)	+16%	++	+11%	+
M28		MDiPA (0.3%)	+17%	++	+6%	=
M29	DEA (0.1%)	TiPA (0.3%)	+19%	++	+11%	++
M30		THPED (1.0%)	+19%	++	+8%	++
M31		MDiPA (0.3%)	+19%	++	+8%	++
M32	MDEA (0.15%)	THPED (1.0%)	+20%	+	+1%	-
M33	AMPD (0.9%)	MDiPA (0.3%)	+18%	+	+4%	-
M34	AMPD (0.3%)	THPED (1.0%)	+19%	+	+10%	+

[0090] Vergleich man z.B. Erhärtungsbeschleuniger bestehend aus Kombinationen von TRIS in der bestwirksamen Dosierung (0.4 Gew.-%) mit TiPA, THPED und MDiPA (Versuche M21 - M26), so werden nach 1 Tag durchwegs Druckfestigkeitssteigerungen erreicht, welche über den Druckfestigkeitssteigerungen der jeweiligen einzelnen Aminoalkohole liegen (Kategorie "+"). Bei den Versuchen M21 - M25 liegen die Druckfestigkeitssteigerungen sogar über der Summe der Druckfestigkeitssteigerungen der einzelnen Aminoalkohole (Kategorie "++"). Dies ist umso erstaunlicher, als TRIS als Individualsubstanz keine besonders herausragende Druckfestigkeitssteigerung ergibt (Tabelle 3). Entsprechende Resultate werden für die meisten Kombinationen auch nach 7 Tagen erreicht.

[0091] Vergleichbare Resultate wurden selbst für Erhärtungsbeschleuniger bestehend aus Kombinationen von TRIS in der weniger wirksamen Dosierung (0.1 Gew.-%) mit TiPA und MDiPA (Versuche M27 und M28) gefunden. Dabei ist insbesondere Folgendes zu bemerken: TiPA und MDiPA in den optimalen Dosierungen ergeben als Einzelsubstanzen Druckfestigkeitssteigerung von lediglich 13% bzw. 12% (siehe Tabelle 3). TRIS in der verwendeten Dosierung von 0.1% resultiert als Einzelsubstanz sogar in einer Druckfestigkeitsverminderung von -3% (siehe Tabelle 3). Entsprechend der erfindungsgemässen Kombination (Versuche M27 und M28) werden aber Druckfestigkeitssteigerungen von 16% bzw. 17% erreicht, was deutlich über bestwirksamen Einzelkomponente (TiPA bzw. MDiPA) und auch klar über der Summe der Druckfestigkeitssteigerungen der einzelnen Komponenten zusammengerechnet liegen (siehe Tabelle 4).

[0092] Ein analoges Bild ergibt sich für Erhärtungsbeschleuniger bestehend aus DEA und jeweils einem Aminoalkohol mit Strukturtyp E, namentlich TiPA, THPED und MDiPA (Versuche M29 - M31). Selbst wenn DEA in der an sich weniger guten Konzentration von 0.1% eingesetzt wird, ergeben sich im Zusammenspiel mit TiPA, THPED und MDiPA in optimalen Konzentrationen Druckfestigkeitssteigerungen, welche signifikant höher sind als die Werte, welche mit den bestwirksamen Einzelkomponente erreichbar sind und auch klar über der Summe der Druckfestigkeitssteigerungen der einzelnen Komponenten zusammengerechnet liegen (vgl. Tabelle 4).

[0093] Überraschend ist auch, dass die Wirkung des als Individualsubstanz bestwirksamen Aminoalkohols mit Strukturtyp A (MDEA) durch Kombination mit dem bestwirksamen Aminoalkohol mit Strukturtyp E (THPED), nochmals gesteigert werden kann (vgl. Versuch M32). Der entsprechende Erhärtungsbeschleuniger auf Basis von MDEA und THPED ist somit wirksamer als die am besten wirksame Einzelkomponente (MDEA) der Aminoalkoholkombination.

[0094] Auch Erhärtungsbeschleuniger auf Basis von AMPD und THPED bzw. MDiPA stellen vorteilhafte Kombinationen dar (siehe Versuche M33 und M34).

4. Vergleichsversuche

[0095] Zu Vergleichszwecken wurden nicht-erfindungsgemässe Erhärtungsbeschleuniger basierend auf Kombinationen von unterschiedlichen Aminoalkoholen mit Strukturtyp **A** untersucht (Versuche **V1 - V6** in Tabelle 5). Dabei wurde jeweils ein Aminoalkohol mit Strukturtyp **A** in der bestwirksamen Dosierung mit einem weiteren Aminoalkohol mit Strukturtyp **A** ebenfalls in der bestwirksamen Dosierung getestet. Tabelle 5 gibt eine entsprechende Übersicht der Resultate. **R** ist wiederum eine Referenzprobe, welche keinen Erhärtungsbeschleuniger bzw. Aminoalkohol enthält, ansonsten aber eine identische Zusammensetzung aufweist, wie die Vergleichsversuche **V1 - V6**.

Tabelle 5: Nicht-erfindungsgemässe Kombinationen von Aminoalkoholen mit Strukturtyp **A**.

Nr.	A (Dosierung)	A (Dosierung)	Druckfestigkeitssteigerung			
			Δ (1 d) ¹	Kat.	Δ (7d) ²	Kat.
R	Ohne	Ohne	0%	=	0%	=
V1	TRIS (0.4%)	MDEA (0.15%)	+12%	-	+4%	+
V2		DEA (0.3%)	+7%	-	+1%	-
V3		AMPD (0.9%)	+1%	-	+2%	-
V4	MDEA (0.15%)	DEA (0.3%)	+11%	-	-2%	-
V5		AMPD (0.9%)	+12%	-	-1%	-
V6	DEA (0.3%)	AMPD (0.9%)	+8%	-	-8%	-

[0096] Analoge Versuche wurden auch mit Kombinationen von Aminoalkoholen mit Strukturtyp **E** durchgeführt (Versuche **V7 - V9** in Tabelle 6).

Tabelle 6: Nicht-erfindungsgemässe Kombinationen von Aminoalkoholen mit Strukturtyp **E**.

Nr.	E (Dosierung)	E (Dosierung)	Druckfestigkeitssteigerung			
			Δ (1 d) ¹	Kat.	Δ (7d) ²	Kat.
R	Ohne	Ohne	0%	=	0%	=
V7	TiPA (0.3%)	THPED (1.0%)	+13%	-	+6%	-
V8		MDiPA (0.3%)	+13%	-	+1%	-
V9	THPED (1.0%)	MDiPA (0.3%)	+15%	-	+6%	-

[0097] Wie den Resultaten in den Tabellen 5 und 6 zu entnehmen ist, ergeben nicht-erfindungsgemässe Kombinationen von Aminoalkoholen in keinem Fall Steigerungen der Druckfestigkeiten im Vergleich mit der bestwirksamen Einzelkomponente. In den meisten Fällen wird sogar eine signifikante Verschlechterung erzielt.

[0098] Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind jedoch lediglich als illustrative Beispiele zu verstehen, welche im Rahmen der Erfindung beliebig abgewandelt werden können.

[0099] Insbesondere wurde gefunden, dass beispielsweise die für die Versuche **M21 - M34** verwendeten erfindungsgemässen Aminoalkoholpaare auch vorgängig miteinander vermischt und erst danach dem Anmachwasser zugegeben werden können.

Patentansprüche

1. Erhärtungsbeschleuniger für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, insbesondere zementöse Bindemittelzusammensetzungen, beinhaltend eine Kombination aus

- a) einem ersten Aminoalkohol (**A**) mit wenigstens einer primären Alkoholgruppe und
- b) einem zweiten Aminoalkohol (**E**) mit wenigstens einer sekundären Alkoholgruppe;

wobei der erste Aminoalkohol (**A**) ausgewählt ist aus N-Ethyldiethanolamin (EDEA), N-Butyldiethanolamin

EP 2 714 622 B1

(BDEA), 2-(Diisopropylamino)ethanol, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-Methyldiethanolamin (MDEA), Diethanolamin (DEA), 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), 3-Amino-1,2-propandiol (APD) und/oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol.

- 5
2. Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Aminoalkohol (A) wenigstens zwei primäre Alkoholgruppen aufweist.
- 10
3. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Alkoholgruppen des ersten Aminalkohols (A) ausschliesslich primäre Alkoholgruppen sind und/oder dass der erste Aminoalkohol (A) ausschliesslich primäre und/oder sekundäre Amingruppen aufweist.
- 15
4. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Aminoalkohol (A) Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan, N-Methyldiethanolamin, Diethanolamin und/oder 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol ist, wobei bevorzugt der erste Aminoalkohol (A) Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan und/oder N-Methyldiethanolamin ist.
- 20
5. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Aminoalkohol (E) wenigstens zwei sekundäre Alkoholgruppen aufweist.
- 25
6. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Alkoholgruppen des zweiten Aminalkohols (E) ausschliesslich sekundäre Alkoholgruppen sind und/oder dass der zweite Aminoalkohol (E) ausschliesslich tertiäre Amingruppen aufweist.
- 30
7. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Aminoalkohol (E) Triisopropanolamin, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin und/oder N-Methyldiisopropanolamin ist, wobei bevorzugt der zweite Aminoalkohol (E) N-Methyldiisopropanolamin ist.
- 35
8. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gewichtsverhältnis des ersten Aminoalkohols (A) zum zweiten Aminoalkohol (E) im Bereich von 100:1 - 1:100, bevorzugt 50:1 - 1:50, weiter bevorzugt 10:1 - 1:10, liegt.
- 40
9. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich wenigstens ein Zusatzmittel, insbesondere ein Betonzusatzmittel und/oder ein Mörtelzusatzmittel, enthalten ist.
- 45
10. Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wenigstens eine Zusatzmittel ein Fließmittel umfasst, wobei das Fließmittel bevorzugt ein Polycarboxylat ist, insbesondere ein Kammpolymer umfassend ein Polycarboxylatrückgrat mit über Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen gebundenen Polyetherseitenketten.
- 50
11. Bindemittelzusammensetzung enthaltend ein mineralisches Bindemittel, insbesondere ein hydraulisches Bindemittel, und einen Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 - 10.
- 55
12. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** erste Aminoalkohol (A) und der zweite Aminoalkohol (E) bezogen auf das mineralische Bindemittel jeweils einen Anteil von 0.01 - 6 Gew.-%, insbesondere 0.01 - 4 Gew.-%, weiter bevorzugt 0.025 - 3 Gew.-%, insbesondere 0.05 - 3 Gew.-% oder 0.08 - 1.5 Gew.-%, aufweisen.
13. Formkörper, erhältlich durch Aushärten einer Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 - 12 nach Zugabe von Wasser.
14. Verwendung eines Erhärtungsbeschleunigers nach einem der Ansprüche 1 - 10 zur Beschleunigung der Erhärtung von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen, insbesondere zementösen Bindemittelzusammensetzungen.
15. Verwendung eines Erhärtungsbeschleunigers nach einem der Ansprüche 1 - 10 zur Erhöhung der Frühdruckfestigkeit, insbesondere der Druckfestigkeit nach 24 Stunden, von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen, bevorzugt von zementösen mineralischen Bindemittelzusammensetzungen.

Claims

- 5
1. Hardening accelerator for mineral binder compositions, in particular cementitious binder compositions, containing a combination of
 - a) a first amino alcohol (A) comprising at least one primary alcohol group, and
 - b) a second amino alcohol (E) comprising at least one secondary alcohol group;

10

wherein the first amino alcohol (A) is selected from N-ethyl-diethanolamine (EDEA), N-butyldiethanolamine (BDEA), 2-(diisopropylamino)ethanol, 2-(2-aminoethylamino)ethanol, N,N,N'-trimethylaminoethyl-ethanolamine, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, N-methyldiethanolamine (MDEA), diethanolamine (DEA), 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol (AMPD), tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS), 3-amino-1,2-propanediol (APD) and/or 2-(2-aminoethoxy)ethanol.
 - 15 2. Hardening accelerator according to Claim 1, **characterized in that** the first amino alcohol (A) comprises at least two primary alcohol groups.
 3. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** all the alcohol groups of the first amino alcohol (A) are exclusively primary alcohol groups and/or **in that** the first amino alcohol (A) comprises

20

exclusively primary and/or secondary amine groups.
 4. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** the first amino alcohol (A) is tris(hydroxymethyl)aminomethane, N-methyldiethanolamine, diethanolamine and/or 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, wherein it is preferable for the first amino alcohol (A) to be tris(hydroxymethyl)aminomethane and/or N-methyldiethanolamine.

25
 5. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** the second amino alcohol (E) comprises at least two secondary alcohol groups.
 - 30 6. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** all the alcohol groups of the second amino alcohol (E) are exclusively secondary alcohol groups and/or **in that** the second amino alcohol (E) comprises exclusively tertiary amine groups.
 7. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** the second amino alcohol (E) is triisopropanolamine, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamine and/or N-methyldiisopropanolamine, wherein the second amino alcohol (E) is preferably N-methyldiisopropanolamine.

35
 8. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** a weight ratio of the first amino alcohol (A) to the second amino alcohol (E) is in the range of 100:1-1:100, preferably 50:1-1:50, and furthermore preferably 10:1-1:10.

40
 9. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** it contains additionally at least one additive, in particular a concrete additive and/or a mortar additive.
 - 45 10. Hardening accelerator according to one of the previous claims, **characterized in that** the at least one additive comprises a liquifier, wherein the liquifier is preferably a polycarboxylate, in particular a comb polymer comprising a polycarboxylate backbone having polyether side chains bound via ester, ether and/or amide groups.
 11. Binder composition comprising a mineral binder, in particular a hydraulic binder, and a hardening accelerator according to one of Claims 1-10.

50
 12. Binder composition according to Claim 11, **characterized in that** the first amino alcohol (A) and the second amino alcohol (E), relative to the mineral binder, in each case comprise a proportion of 0.01-6 wt%, in particular 0.01-4 wt%, furthermore preferably 0.025-3 wt%, in particular 0.05-3 wt% or 0.08-1.5 wt%.

55
 13. Molded body which can be obtained by curing a binder composition according to one of Claims 11-12 after the addition of water.

14. Use of a hardening accelerator according to one of Claims 1-10 for accelerating the hardening of mineral binder compositions, in particular cementitious binder compositions.
15. Use of a hardening accelerator according to one of Claims 1-10 for increasing the early compressive strength, in particular the compressive strength after 24 hours, of mineral binder compositions, preferably of cementitious mineral binder compositions.

Revendications

1. Accélérateur de durcissement pour compositions minérales de liant, en particulier des compositions cimentaires de liant, comportant une combinaison

- a) d'un premier aminoalcool (A) présentant au moins un groupe alcool primaire et
 b) d'un deuxième aminoalcool (E) présentant au moins un groupe alcool secondaire ;

le premier aminoalcool (A) étant choisi parmi la N-éthyl-diéthanolamine (EDEA), la N-butyldiéthanolamine (BDEA), le 2-(diisopropylamino)éthanol, le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol, la N,N,N'-triméthylaminoéthyléthanolamine, la N,N'-bis-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), la diéthanolamine (DEA), le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol (AMPD), le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane (TRIS), le 3-amino-1,2-propanediol (APD) et/ou le 2-(2-aminoéthoxy)éthanol.

2. Accélérateur de durcissement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le premier aminoalcool (A) présente au moins deux groupes alcool primaire.

3. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'ensemble des groupes alcool du premier aminoalcool (A) sont exclusivement des groupes alcool primaire et/ou **en ce que** le premier aminoalcool (A) présente exclusivement des groupes amine primaire et/ou secondaire.

4. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier aminoalcool (A) est le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane, la N-méthyl-diéthanolamine, la diéthanolamine et/ou le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le premier aminoalcool (A) étant de préférence le tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane et/ou la N-méthyl-diéthanolamine.

5. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le deuxième aminoalcool (E) présente au moins deux groupes alcool secondaire.

6. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'ensemble des groupes alcool du deuxième aminoalcool (E) sont exclusivement des groupes alcool secondaire et/ou **en ce que** le deuxième aminoalcool (E) présente exclusivement des groupes amine tertiaire.

7. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le deuxième aminoalcool (E) est la triisopropanolamine, la N,N,N',N'-tétrakis-(2-hydroxypropyl)-éthylènediamine et/ou la N-méthyl-diisopropanolamine, le deuxième aminoalcool (E) étant de préférence la N-méthyl-diisopropanolamine.

8. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** rapport pondéral du premier aminoalcool (A) au deuxième aminoalcool (E) se situe dans la plage de 100:1-1:100, de préférence de 50:1-1:50, plus préférablement de 10:1-1:10.

9. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus au moins un additif, en particulier un additif pour béton et/ou un additif pour mortier.

10. Accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit au moins un additif comprend un agent d'étalement, l'agent d'étalement étant de préférence un polycarboxylate, en particulier un polymère en peigne comprenant une chaîne principale de type polycarboxylate présentant des chaînes latérales de type polyéther liées via des groupes ester, éther et/ou amide.

11. Composition de liant contenant un liant minéral, en particulier un liant hydraulique, et un accélérateur de durcissement

EP 2 714 622 B1

selon l'une quelconque des revendications 1-10.

- 5
12. Composition de liant selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** le premier aminoalcool (A) et le deuxième aminoalcool (E) présentent, par rapport au liant minéral, chacun une proportion de 0,01-6% en poids, en particulier de 0,01-4% en poids, plus préférablement de 0,025-3% en poids, en particulier de 0,05-3% en poids ou 0,08-1,5% en poids.
- 10
13. Corps façonné, pouvant être obtenu par durcissement d'une composition de liant selon l'une quelconque des revendications 11-12 après addition d'eau.
14. Utilisation d'un accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1-10 pour l'accélération du durcissement de compositions minérales de liant, en particulier des compositions cimentaires de liant.
- 15
15. Utilisation d'un accélérateur de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1-10 pour l'augmentation de la résistance à la compression précoce, en particulier de la résistance à la compression après 24 heures, de compositions minérales de liant, de préférence de compositions minérales cimentaires de liant.

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2003000617 A1 **[0004]**
- US 4990190 A, Grace **[0005]**
- EP 1138697 B1 **[0057]**
- EP 1061089 B1 **[0057]**
- EP 1348729 A1 **[0057]**