



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 38 789 B4** 2006.01.05

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 38 789.3**
(22) Anmeldetag: **23.08.2002**
(43) Offenlegungstag: **04.03.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 22/14** (2006.01)
C04B 22/00 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
BK Giulini GmbH, 67065 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Lunkenheimer, Rudolf, Dr., 55263 Wackernheim, DE; Dörrer, Hubert, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Stein, Jochen, 67227 Frankenthal, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 100 29 869 A1
DE 694 18 518 T2
US 43 59 339
EP 11 67 317 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Suspensionen und deren Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Suspension, bestehend aus

- $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ mit $z = 0$ bis 18 und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$ in einer Menge, dass der berechnete Al_2O_3 Gehalt bei über 8 Gew.-% liegt:
- 1 bis 7 Gew.-% Bentonit
- und Wasser.

bei dem zunächst das Wasser vorgelegt, der Bentonit eingerührt und anschließend festes Aluminiumsulfat bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen bis 100°C, eingerührt wird, so dass eine homogene Suspension entsteht.

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Suspensionen und die Verwendung von Suspensionen zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltenden Gemische.

[0002] Mittel zum Beschleunigen des Abbindens und Erhärtens von Zement sind seit langem bekannt und werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt, wobei im Besonderen der Spritzbeton erwähnenswert ist.

[0003] Spritzbeton muss sehr schnell abbinden, um z.B. beim Tunnelbau höchste Sicherheit und einen reibungslosen Vortrieb zu gewährleisten. Zu diesem Zweck werden Abbindebeschleuniger eingesetzt.

[0004] Aus arbeitshygienischer und betontechnologischer Sicht wird der Einsatz klassischer alkalischer Abbindebeschleuniger wie z.B. Natriumaluminat und Wasserglas, immer stärker reduziert. Alkalische Beschleuniger sind stark ätzend und damit gesundheitsgefährdend, sie reduzieren die Endfestigkeit des Betons und forcieren das Schwinden, was zu erhöhter Rissbildung führen kann. Die Alkalimetalle dieser Beschleuniger sind auswaschbar; was zur Verunreinigung von Grund- und Trinkwasser und zur verstärkten Versinterung von Drainagen führen kann.

[0005] Der Markt bietet entsprechende Alternativen an, die im Wesentlichen auf Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxysulfaten (basische Aluminiumsulfate) basieren.

[0006] Aluminiumsulfat ist als Abbindebeschleuniger gut geeignet, wobei technisch von großem Vorteil ist, den Abbindebeschleuniger in flüssiger Form bereitzustellen. Bedingt durch die geringe Wasserlöslichkeit von Aluminiumsulfat von ca. 8 Gew.-% als Al_2O_3 wären große Mengen an der Aluminiumsulfatlösung notwendig, um die oben erwähnten Anforderungen eines Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zu gewährleisten.

[0007] Dies hat zur Folge, dass speziell beim Nassspritzverfahren über die Aluminiumsulfatlösung große Wassermengen in den Beton eingebracht werden, die zu einer Erniedrigung der Druckfestigkeit führen.

[0008] Höher konzentrierte flüssige Abbindebeschleuniger haben den Nachteil, dass sie organische Komponenten enthalten, die aufgrund ihrer Auswaschbarkeit aus dem Beton die Umwelt mit CSB-haltigen Stoffen belasten. Hierbei werden Carbonsäuren und Alkanolamine, vor allem Diethanolamin, welches schädlich für Wasserorganismen ist, eingesetzt.

[0009] Ein weiterer Nachteil dieser Produkte ist ihr hoher Preis, bedingt durch aufwendige Produktion bzw. hohe Rohstoffkosten. Die oben beschriebenen Beschleuniger werden sowohl als Pulver als auch als Flüssigkeiten (Lösung oder Suspension) angeboten, wobei in jedem Fall die Flüssigprodukte wegen ihrer besseren Dosierbarkeit, der homogeneren Verteilung und schnelleren Freigabe der Wirksubstanz den Pulvern vorzuziehen sind.

[0010] EP 0 812 812 A1 und US 5,935,318 beschreiben ein beschleunigendes Zusatzmittel für zementartige Zusammensetzungen, das Aluminiumsulfat, weitgehend frei von Aluminiumhydroxyd, und mindestens ein Alkanolamin enthält. Das beschleunigende Zusatzmittel kann auch einen Stabilisator, ausgewählt aus Polymerdispersionen oder Sepiolith, enthalten.

[0011] In EP 0 858 981 A1 wird ein Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger, enthaltend Aluminiumsalz, vorzugsweise $Al_2(SO_4)_3$, beansprucht, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er a) amorphe Kieselsäure und b) ein anorganisches und/oder organisches Thixotropiermittel und/oder einen organischen Kohlensäureester enthält. Dieser Beschleuniger benötigt notwendigerweise mindestens drei Komponenten, wobei sowohl organische als auch anorganische Verdickungsmittel verwendet werden, um die amorphe Kieselsäure in Suspension zu halten. Beispielhaft sind hier organische Verdickungsmittel beschrieben, wobei aber als anorganisches Verdickungsmittel auch Bentonit genannt wird. Wie in den Beispielen dieses Patentes offenbart wird, liegen zudem die Konzentrationen der Aluminiumsalze, ausgedrückt als Al_2O_3 , deutlich unter 8 Gew.-%, so dass relativ große Mengen an der beschleunigenden Lösung notwendig sind, was sich negativ auf das Wasser/Zement Verhältnis auswirkt.

[0012] In der EP 1 167 317 werden alkalifreie Abbinde und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Binde-

mittel und diese enthaltende Gemische beschrieben, die frei von Alkalimetallen und Chloriden sind. Diese Abbindebeschleuniger enthalten, als Hauptkomponenten wasserlösliche fluoridhaltige und wasserlösliche sulfathaltige Aluminiumsalze, in Kombination mit Komplexbildnern und/oder Aminen.

[0013] Als Stand der Technik soll noch die DE 100 29 869 erwähnt werden, in der ein Isoliermaterial beschrieben wird, das aus 5 bis 20 Gew.-% quellfähigem Schichtsilikat, 30 bis 80 Gew.-% Silikatstäbchen, 10 bis 40 Gew.-% kolloidalem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und/oder Aluminiumsilikat, 0,05 bis 10 Gew.-% Aluminiumsulfat und 0 bis 15 Gew.-% Hydrophobierungsmittel besteht.

Aufgabenstellung

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, dem Markt ein Verfahren zur Herstellung eines Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger in flüssiger Form zur Verfügung zu stellen, der frei oder nahezu frei von CSB-haltigen Stoffen ist und über eine gute Wirksamkeit verfügt.

[0015] Die Aufgabe konnte überraschend durch ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionen gelöst werden, bestehend aus

- $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ mit $z = 0$ bis 18 und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$ in einer Menge, dass der berechnete Al_2O_3 Gehalt bei über 8 Gew.-% liegt
- 1 bis 7 Gew.-% Bentonit
- und Wasser.

bei dem zunächst das Wasser vorgelegt, der Bentonit eingerührt und anschließend festes Aluminiumsulfat bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen bis 100°C , eingerührt wird, so dass eine homogene Suspension entsteht.

[0016] Eine andere Verfahrensvariante wird durchgeführt in dem

- $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ mit $z = 0$ bis 18 und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$ in einer Menge, dass der berechnete Al_2O_3 Gehalt bei über 8 Gew.-% liegt
- 1 bis 7 Gew.-% Bentonit
- und Wasser.

in einem ersten Schritt Bentonit in einer Aluminiumsulfatlösung suspendiert wird und in einem zweiten Schritt festes Aluminiumsulfat in dieser Suspension bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, bevorzugt bei Temperaturen bis 100°C , homogen suspendiert wird.

[0017] Die so hergestellten Suspensionen finden Verwendung zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltenden Gemischen. Bevorzugt werden Suspensionen eingesetzt, bei denen der berechnete Al_2O_3 -Gehalt 10 bis 12 Gew.-% beträgt und der Bentonit in Mengen von 2 bis 6 Gew.-% vorliegt.

[0018] Im Gegensatz zu den oben zitierten Produkten nach dem Stand der Technik enthalten diese Suspensionen weder Alkanolamine, noch amorphe Kieselsäure, noch organische Thixotropiermittel.

[0019] Unter dem Begriff Suspensionen sind Systeme zu verstehen, die aus mehreren Phasen bestehen; von denen eine kontinuierlich und mindestens eine weitere feinverteilt ist, wobei die feinverteilte Phase überwiegend Feststoffteilchen mit einer Teilchengröße von unter $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise unter $70 \mu\text{m}$, enthält.

[0020] Unter dem Begriff Aluminiumsulfat sind Verbindungen der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$, mit $z = 0$ bis 18, bevorzugt 10 bis 16, und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$, zu verstehen.

[0021] Das Aluminiumsulfat wird in einer Menge von über 8 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 12 Gew.-%, bezogen auf Al_2O_3 , verwendet.

[0022] Als Bentonite werden bevorzugt Ca-, Ca/Na- und Na-Bentonite verwendet, welche in Wasser dispergierbar sind. Insbesondere wird eine Menge von 2 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

[0023] Die Suspensionen werden hergestellt, indem in einem Reaktor, ausgestattet mit Rührer, Wasser vorgelegt wird, Aluminiumsulfat in fester Form und Bentonit eingerührt werden und bei Raumtemperatur, bevorzugt bei erhöhter Temperatur beide Komponenten homogen suspendiert werden. Hierbei löst sich ein großer

Anteil des Aluminiumsulfats, der Rest liegt später suspendiert vor, wobei die suspendierten Anteile durch Bentonit bezüglich Sedimentation stabilisiert werden.

[0024] Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Bentonit in einer Aluminiumsulfatlösung suspendiert wird, und in einem zweiten Schritt festes Aluminiumsulfat zu dieser Suspension zugegeben wird, und dieses dann bei erhöhter Temperatur homogen suspendiert wird. Die Temperatur übersteigt dabei nicht 100°C.

[0025] In einer bevorzugten Form wird die Suspension so hergestellt, dass eine Aluminiumsulfatlösung mit einem Gehalt an Al_2O_3 von etwa 8 Gew.-% bei Raumtemperatur vorgelegt und Bentonit mit einer Zahnscheibe eingerührt wird. Die entstehende Mischung wird auf 30 bis 35°C erwärmt, und das restliche Aluminiumsulfat wird als festes Material bei hohem Schergefälle eingerührt. Die Suspension wird danach bis 70°C erwärmt, weitere 15 bis 120 min. mit der Zahnscheibe gerührt und abgekühlt.

[0026] Bei der Herstellung der Suspensionen sind auch Temperaturen über 100°C möglich. Aus energetischen und anlagentechnischen Gründen sind jedoch nur Temperaturen bis 100°C sinnvoll.

[0027] Das Endprodukt hat einen Aluminiumsulfatgehalt, ausgedrückt als Al_2O_3 , von über 8 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 12 Gew.-%, und einen Gehalt an Bentonit von 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 6 Gew.-%. (Alle angegebenen Konzentrationen in Prozent sind als Gewichtsprozent zu verstehen.)

[0028] Die erfindungsgemäßen Suspensionen eignen sich in hervorragender Weise zum Beschleunigen des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltende Gemischen. Besondere Einsatzbereiche sind der Spritzmörtel und Spritzbeton sowohl beim Trocken- als auch Nassspritzverfahren. Die Suspensionen werden dabei bevorzugt im Bereich von 1 bis 15%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Ausführungsbeispiel

[0029] Die folgenden Beispiele beschreiben den Erfindungsgegenstand näher ohne diesen zu beschränken.

Herstellungsbeispiel 1:

[0030] In einen 1,2 1 Doppelmantelreaktor mit Rührer wurden 535,5 g Wasser vorgelegt und 60 g Bentonit eingerührt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 904,5 g festes Aluminiumsulfat mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 17% und einem Sulfatgehalt von 47% zugegeben. Es wurde auf 58°C aufgeheizt, 60 Min. bei dieser Temperatur gerührt und danach abgekühlt. Die entstandene Suspension hatte eine Brookfield Viskosität (DV-II, 20°C, 60 Upm) von 900 mPas, CSB: 160 ppm.

Herstellungsbeispiel 2:

[0031] In einen 200 1 Reaktor mit Zahnscheibe wurden 134,4 kg Aluminiumsulfatlösung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 8% und einem Sulfatgehalt von 21,1% vorgelegt. Unter Rühren wurden 9 kg Bentonit zugegeben. Nach Erwärmen auf 33°C wurden 56,6 kg festes Aluminiumsulfat mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 17-% und einem Sulfatgehalt von 47% zugefügt. Der Reaktorinhalt wurde weitere 100 Min. bei 51 bis 59°C gerührt und danach abgekühlt. Die entstandene Suspension hatte einen pH-Wert von 2,4 und eine Brookfield Viskosität (DV-II, 20°C, 60 Upm) von 850 mPas, CSB: 170 ppm.

Anwendungstechnische Beispiele:

Vicat-Test:

[0032] Die Abbindezeiten wurden in Anlehnung an die Vicat-Methode, nach DIN EN-196-3 ermittelt. Eingesetzt wurden 300 g Zement und 3 g Verflüssiger (1%). Der Wasser/Zement-Wert betrug 0,31. Der Zementleim wurde nach 10 min. Standzeit beschleunigt.

Tabelle 1: Wirkung der erfindungsgemäßen Suspensionen auf die Abbindezeiten

Suspension aus	Konzentration bzgl. Zement	Zementtyp	Abbindeanfang (min.)	Abbindeende (min.)
Beispiel 1	8%	CEM I	2,5	12,5
Beispiel 1	8%	CEM II	5,5	15
Beispiel 2	8%	CEM I	2,5	10
Vergleich	8%	CEM I	3,5	15,5
Vergleich	8%	CEM II	9,5	19

[0033] Als Vergleich diente eine handelsübliche Suspension (Meyco SA 160, MBT – Schweiz) mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 10,3 Gew.-% und einem CSB-Gehalt von 99 g/kg.

[0034] Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, haben im Vicat-Test die erfindungsgemäßen Suspensionen Vorteile gegenüber dem Vergleich.

Vergleichsbeispiele

[0035] Da in den Beispielen der EP 0 858 981 A1 keine Mengenangaben gemacht werden, wurden die Mengen der entsprechenden Substanzen gemäß den Angaben in den Patentansprüchen und der Beschreibung gewählt.

[0036] Nach Anspruch 4 der EP 0 858 981 A1 muss der Gehalt an amorpher Kieselsäure mindestens 5 Gew.-% betragen. Gemäß der Aussage auf Seite 2, Zeile 55 kann der Abbindebeschleuniger bis zu 5 Gew.-% Bentonit enthalten.

[0037] Weiterhin wurde auf organische Hilfsmittel verzichtet, um in den Abbindebeschleuniger keine CSB-haltigen Stoffe einzutragen. Es wurden also nach der Lehre dieses Patents CSB-freie bzw. nahezu CSB-freie Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger hergestellt, die zwingend drei Substanzen enthalten müssen.

[0038] Folgende Ausgangsverbindungen wurden verwendet:

1. Handelsübliche, gesättigte Aluminiumsulfatlösung mit 8 Gew.-% Al_2O_3 -Gehalt und 21,1 Gew.-% Sulfatgehalt
2. Sipernat 570 (Degussa) als amorphe Kieselsäure
3. Ca/Na-Bentonit

Vergleichsbeispiel 1:

[0039] In 92,75 g Aluminiumsulfatlösung wurden nacheinander 5 g amorphe Kieselsäure und 2,25 g Bentonit eingerührt. Die entstandene Suspension wurde 1 Stunde gerührt.

Vergleichsbeispiel 2:

[0040] In 90,5 g Aluminiumsulfatlösung wurden nacheinander 5 g amorphe Kieselsäure und 4,5 g Bentonit eingerührt. Die entstandene Suspension wurde 1 Stunde gerührt.

Vergleichsbeispiel 3:

[0041] In 87,75 g Aluminiumsulfatlösung wurden nacheinander 10 g amorphe Kieselsäure und 2,25 g Bentonit eingerührt. Die entstandene Suspension wurde 1 Stunde gerührt.

Tabelle 2: Wirkung der erfindungsgemäßen Suspensionen auf die Abbindezeiten

Suspension aus	Konzentration bzgl. Zement	Zementtyp	Abbindeanfang (Min.)	Abbindeende (Min.)
Beispiel 2	8%	CEM I	1,5	7
Vergleichs- Beispiel 1	8%	CEM I	9,5	26
Vergleichs- Beispiel 2	8%	CEM I	6,5	25,5
Vergleichs- Beispiel 3	8%	CEM I	5,3	20

[0042] Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, ist die erfindungsgemäße Suspension denen der Vergleichsbeispiele gemäß der EP 858 981 A1 deutlich überlegen.

Festigkeiten

[0043] Die Festigkeiten wurden in Anlehnung an DIN 1164, Teil 7 untersucht. Dabei wurden folgende Modifikationen vorgenommen:

- Zuschlag: 0 bis 8 mm
- W/Z-Wert: 0,48
- Verflüssiger: 1%
- Beschleunigerzugabe: 60 Min. nach Herstellung des Betons
- Zement: 420 kg/m³
- Beschleuniger: 8% bzgl. Zement

Tabelle 3: Wirkung der erfindungsgemäßen Suspensionen auf die Früh- und Endfestigkeiten

Druckfestigkeiten in N/mm ² nach						
Suspension Aus	Zementtyp	2 h	6 h	24 h	168 h	672 h
Beispiel 2	CEM I	1,4	11	43	65	75
Beispiel 2	CEM II	1,1	4,2	35	-	-
Vergleich	CEM I	1,3	12	44	61	70
Vergleich	CEM II	1	4,7	37	-	-

[0044] Als Vergleich diene eine handelsübliche Suspension (Meyco SA 160, MBT – Schweiz) mit einem Al₂O₃-Gehalt von 10,3 Gew.-% und einem CSB-Gehalt von 99 g/kg.

[0045] Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, ist die Wirkung der erfindungsgemäßen Suspensionen vergleichbar mit der CSB-belasteten (unter CSB Wert wird der Chemische Sauerstoffbedarf verstanden und wird in mg/l angegeben. Er wird ermittelt durch Oxidation des Substrates in saurerer Lösung mit Kaliumdichromat. Der CSB Wert ist ein Maß für den Gehalt des Substrates an sauerstoffzehrenden d.h. belastenden organischen Stoffen.) handelsüblichen Suspension.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Suspension, bestehend aus

- $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ mit $z = 0$ bis 18 und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$ in einer Menge, dass der berechnete Al_2O_3 Gehalt bei über 8 Gew.-% liegt:
- 1 bis 7 Gew.-% Bentonit
- und Wasser.

bei dem zunächst das Wasser vorgelegt, der Bentonit eingerührt und anschließend festes Aluminiumsulfat bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen bis 100°C , eingerührt wird, so dass eine homogene Suspension entsteht.

2. Verfahren zur Herstellung einer Suspension, bestehend aus

- $\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ mit $z = 0$ bis 18 und $y > 1,5$ bis 3 und $x = 6 - 2y$ in einer Menge, dass der berechnete Al_2O_3 Gehalt bei über 8 Gew.-% liegt
- 1 bis 7 Gew.-% Bentonit
- und Wasser.

bei dem in einem ersten Schritt Bentonit in einer Aluminiumsulfatlösung suspendiert wird und in einem zweiten Schritt festes Aluminiumsulfat in dieser Suspension bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, bevorzugt bei Temperaturen bis 100°C , homogen suspendiert wird.

3. Verwendung einer nach dem Verfahren der Ansprüche 1 oder 2 hergestellten wässrigen Suspension zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltenden Gemischen.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Suspension eingesetzt wird, bei der der berechnete Al_2O_3 -Gehalt 10 bis 12 Gew.-% beträgt und der Bentonit in Mengen von 2 bis 6 Gew.-% vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen