(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2010 (18.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/130582 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 7/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055780

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2010 (29.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09160262.3 14. Mai 2009 (14.05.2009) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MELCHART, Michael** [DE/DE]; St.-Oswald-Str. 9, 83278 Traunstein (DE). **KLINGER, Maria, Katharina** [DE/DE]; Ostermayerstr. 15, 83308 Trostberg (DE). **KIRSCHBAUER, Sabine, Elisabeth** [DE/DE]; Gumpertshamer Str. 20, 83308 Trostberg (DE). **KUTSCHERA, Michael** [DE/DE]; Ulmenstr. 1, 83339 Chieming (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) Title: REDUCTION OF SHRINKAGE IN ALKALI-ACTIVATED ALUMINOSILICATE BINDERS

(54) Bezeichnung : SCHWUNDREDUKTION BEI ALKALIAKTIVIERTEN ALUMOSILIKATBINDEMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to an alkali-activated aluminosilicate binder which contains at least one organic compound from the group of amines and/or the salts thereof, ionic liquids, imidazoles, guanidines, amino alcohols, carboxylic acid salts and alcohols with the exception of polyethers, the system, in the case of amines, containing no curable epoxies, and the system further containing no alkyl siliconates. There is no or only little shrinkage during the curing of the binder according to the invention and microcracking is avoided. The invention relates to a method for producing the alkali-activated aluminosilicate compounds according to the invention and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein alkaliaktiviertes Alumosilikatbindemittel enthaltend mindestens eine organische Verbindung aus der Reihe Amine und/oder deren Salze, wobei das System im Fall der Amine keine härtbaren Epoxide enthält, ionische Flüssigkeiten, Imidazole, Guanidine, Aminoalkohole, Carbonsäuresalze und Alkohole mit Ausnahme von Polyethern, wobei das System keine Alkylsilikonate enthält. Während des Aushärtens des erfindungsgemäßen Bindemittels tritt nur ein geringer oder kein Schwund auf und die Bildung von Mikrorissen wird vermieden. Es wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel sowie deren Verwendung offenbart.

WO 2010/130582 A2

Schwundreduktion bei alkaliaktivierten Alumosilikatbindemitteln

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein alkaliaktiviertes Alumosilikatbindemittel enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Verbindungen, ein Verfahren zur Schwundreduktion bei einem alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel, sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittels als Baustoff oder Bindemittel.

Alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel sind zementartige Materialien, die durch Umsetzung von mindestens zwei Komponenten gebildet werden. Bei der ersten Komponente handelt es sich um eine reaktive Feststoffkomponente, welche SiO_2 und Al_2O_3 enthält, z. B. Flugasche oder Metakaolin. Die zweite Komponente ist ein alkalischer Aktivator, z.B. Natrium-Wasserglas oder Natriumhydroxid. In Gegenwart von Wasser kommt es durch den Kontakt der beiden Komponenten zur Erhärtung durch Bildung eines alumosilikatischen, amorphen bis teilkristallinen Netzwerkes, welches wasserbeständig ist.

Der Prozess der Erhärtung erfolgt in Lösungen mit pH-Werten über 12 und unterscheidet sich vom Hydratationsprozess anorganischer Bindemittel, wie z.B. des Portlandzements. Bei diesem Prozess, der vorwiegend über die „ Lösung“ stattfindet, erfolgt ein Einbau von Al-Atomen (und wahrscheinlich auch der Ca-, Mg-Atome) in das ursprüngliche Silikatgitter der reaktiven Feststoffkomponente. Die Eigenschaften der nach dieser Methode hergestellten Produkte sind insbesondere von der Konzentration des alkalischen Aktivators und den Feuchtigkeitsverhältnissen abhängig.

Alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel wurden bereits in den 1950er Jahren von Glukhovsky untersucht. Das Interesse der Industrie an diesen Bindemitteln hat aufgrund der interessanten Eigenschaften dieser Systeme in den vergangenen Jahren beträchtlich zugenommen. Alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel gestatten Festigkeiten, die jene von Standardportlandzementen übersteigen können. Weiterhin härten diese Systeme sehr schnell aus und weisen eine sehr hohe Chemikalienresistenz und Temperaturbeständigkeit auf.

EP 1 236 702 A1 beschreibt beispielsweise eine Wasserglas enthaltende Baustoffmischung für die Herstellung von chemikalienbeständigen Mörteln auf Basis eines latent hydraulischen Bindemittels, Wasserglas sowie Metallsalz als Steuerungsmittel. Als latent hydraulischer Bestandteil kann dabei auch Hüttensand eingesetzt werden. Als Metallsalz werden Alkalisalze genannt und eingesetzt.

Einen Überblick hinsichtlich der als alkalisch aktivierbare Alumosilikatbindemittel in Frage kommenden Substanzen gibt die Literaturstelle Alkali-Activated Cements and Concretes, Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, (2006), 30-63 und 277-297.

Ein großer Nachteil der bekannten Baustoffmischungen auf Basis von alkalisch aktivierbaren Alumosilikatbindemitteln ist allerdings der sogenannte Schwund. Beim alkalisch aktivierten Aushärteprozess kommt es unerwünschter Weise durch die einsetzende Kondensation zu einer Volumenkontraktion des aushärtenden Bindemittels. Dieser Effekt ist im Vergleich zum Schwund von zementösen Bindemitteln, bei welchen eine Hydratationsreaktion und keine Kondensationsreaktion abläuft, noch wesentlich stärker ausgeprägt. Durchschnittswerte des Schwundes nach 28 Tagen bei Standardbedingungen nach DIN 12808-4, liegen beispielsweise bei Alumosilikatbindemitteln bei relativen Luftfeuchten bis zu 50 % im Bereich bis zu -10 mm/m im Vergleich zu 0 bis -2 mm/m bei Zement.

Ähnlich wie bei zementösen Bindemittelsystemen, führt der Schwund auch bei den alkali-aktivierbaren Alumosilikatbindemitteln zu einer deutlich verschlechterten Qualität der erhärteten Baustoffe. Insbesondere kann es zu Rissen an der Oberfläche des Baustoffs kommen. Weiterhin ist nachteilig, dass abgesehen vom unschönen ästhetischen Eindruck auch die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen (Alkali-Activated Cements and Concretes, Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy, (2006), 176-199, besonders Kapitel 7, Durability of alkali-activated cements and concretes) erniedrigt wird. Insbesondere verschlechtert sich die Beständigkeit gegenüber dem Eindringen von Wasser, Salzen (besonders Chloriden, aber auch Sulfaten) und Chemikalien, besonders gegenüber Säuren. Auch die Frost- / Taubeständigkeit wird reduziert. Die Lebensdauer der Baustoffe verkürzt sich dementsprechend. Als besonders problematisch anzusehen ist die Tatsache, dass durch das Eindringen von Wasser, Salzen, Chemikalien (Säuren) die Korrosion des meist anwesenden Baustahls sehr stark gefördert wird.

In Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes, Palacios, M. Puertas, F., Cement and Concrete Research (2007), 37(5), 691-702 wird der Effekt von Schwundreduzierern auf der Basis von Polypropylenglykol in alkali-aktivierbaren Bindemittelsystemen untersucht. Hierbei kann aber nur eine Verminderung des Schwunds von 50 bis 85% erzielt werden, wobei die relative Feuchtigkeit des Systems eine kritische Größe darstellt.

In der US 6,068,055 wird ein verbessertes Verfahren zur Abdichtung von Bohrlöchern beschrieben, wobei die verwendete Zusammensetzung einen Schlackenzement, einen Aktivator, ein härtbares Epoxid sowie einen Epoxidhärter enthält. Bei dem Aktivator handelt es sich bevorzugt um eine alkalische Substanz, wie etwa Natronlauge oder Wasserglas und bei den Epoxidhärtern bevorzugt um Amine. Die Zusammensetzung weist beim Aushärten keinen Schwund auf und es werden keine Mikrorisse gebildet.

Bei diesen Systemen ist es jedoch nachteilig, dass die eingesetzten Epoxide relativ teuer sind und als in großen Mengen im System verbleibende organische Substanzen die Chemikalienbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit des ausgehärteten Produktes negativ beeinflussen können. Zudem gelten Epoxide und Epoxidhärterkomponenten als sensibilisierend, so dass beim Umgang und der Verarbeitung entsprechende Vorsichtmaßnahmen (Schutzausrüstung) getroffen werden müssen.

Weiterhin sind aus der DE 10 2006 045 853 Silikatbinder-haltige Formulierungen bekannt, welche zur Erhöhung der Viskosität mehrere N-haltige Verbindungen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 120 bis 10000 und ein oder mehrere Alkylsilikonate enthalten. Bei den Bindemitteln kann es sich beispielsweise um Wasserglas handeln, wobei als Füllstoff auch Kaolin eingesetzt wird.

Mit den bekannten Maßnahmen nach dem Stand der Technik konnte das grundlegende Problem des Schwunds und der Mikrorissbildung von alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel nach wie vor nicht, vor allem unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten als auch bezüglich der Produkteigenschaften des ausgehärteten Produktes, zufriedenstellend gelöst werden.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel zur Verfügung zu stellen, welche beim Aushärten einen deutlich reduzierten oder vorzugsweise keinen Schwund aufweisen, wobei auch die Bildung von Mikrorissen vermieden werden sollte. Die hierzu verwendeten Additive sollten sich durch eine einfache Applizierbarkeit bei gleichzeitig hoher Wirksamkeit auszeichnen. Weiterhin sollten die eingesetzten Schwundreduzierer leicht zugänglich sein und einen möglichst geringen Rohstoffpreis aufweisen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein alkaliaktiviertes Alumosilikatbindemittel enthaltend mindestens eine organische Verbindung aus der Reihe Amine und/oder deren Salze, wobei das System im Fall der Amine keine härtbaren Epoxide enthält, ionische Flüssigkeiten, Imidazole, Guanidine, Aminoalkohole, Carbonsäuresalze und Alkohole mit Ausnahme von Polyethern, wobei das System keine Alkylsilikonate enthält.

Abgesehen davon, dass die Aufgabenstellung in Bezug auf sämtliche Vorgaben vollständig erfüllt werden konnte, hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die erfindungsgemäßen Systeme eine gute Verarbeitbarkeit besitzen und im ausgehärteten Produkt das Eigenschaftsprofil, insbesondere die Chemikalienresistenz und Temperaturbeständigkeit, nicht negativ beeinflusst wird.

Besonders geeignet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alkaliaktivierte Bindemittel bei denen es sich bei der mindestens einen organischen Verbindung um min-

destens ein organisches Amin oder dessen Salz handelt. Es kann sich hierbei um ein tertiäres Amin handeln, bevorzugt sind allerdings sekundäre Amine und besonders bevorzugt primäre Amine. Das Molekulargewicht der eingesetzten Amine kann in weiten Bereichen variiert werden. In einer Ausführungsform eignen sich höhermolekulare Verbindungen wie Polyethylenamine und – imine, welche beispielsweise von BASF SE unter den Handelsnamen Lupasole und Lupamine erhältlich sind. Amine mit einem Molekulargewicht von < 200 g/mol, insbesondere < 100 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein Amin aus der Reihe Diaminohexan, Diethylentriamin, Ethylendiamin, Tetraethylenpentamin, N,N,N´,N´-Tetramethylethylendiamin, Caprolactam, Hexamethylentetramin, Imidazolinidon-Hemihydrat, Melamin, Propylamin, Harnstoff, 1,2-Propylendiamin, Dibutylamin, Hexylamin, Neopentandiamin, 3-Ethoxypropylamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyetheramine D 230 der BASF SE, 2-(Diethylamino)ethylamin, N-Ethylmorpholin, N,N' -Dimethylpiperazin, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, S-Triazin, 2,4-Diamino-1,3,5-triazin, 3-(Dimethylamino)propylamin, 3-(Methylamino)propylamin, 2-Piperidone, 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und Morpholin.

Weiterhin geeignet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alkaliaktivierte Bindemittel, bei denen es sich bei der mindestens einen organischen Verbindung um mindestens eine ionische Flüssigkeit handelt. Das Molekulargewicht der eingesetzten ionische Flüssigkeit kann in weiten Bereichen variiert werden. Ionische Flüssigkeiten mit einem Molekulargewicht von < 400 g/mol, insbesondere < 200 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich bei der ionischen Flüssigkeit um mindestens ein Kation ausgewählt aus der Gruppe Cholin, Tris-2-(hydroxy-ethyl)-methylammonium, Methyl-tri-n-butyl-ammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1- Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-2-ethylpyridinium, 1-Butyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,3,4- Trimethylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 3,4-Dimethylimidazolium, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium, 3-Methyl-2-ethylimidazolium, 3-Butyl-1-methylimidazolium, 3-Butyl-1-ethylimidazolium, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium, 1,3-Di-n-Butylimidazolium, 3-Butyl-1,4,5- trimethylimidazolium, 3-Butyl-1,4-dimethylimidazolium, 3-Butyl-2-methylimidazolium, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazolium, 3-Butyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium und 1-Decyl-3-methylimidazolium und mindestens ein Anion ausgewählt aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Acetat, Methylsulfat, Methansulfonat, Tosylat, Sulfat, Hydrogensulfat,

Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Dialkylphosphat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Darüber hinaus ist es auch möglich, als organische Verbindung mindestens eine aus der Gruppe der Imidazole auszuwählen. Das Molekulargewicht der eingesetzten Imidazole kann in weiten Bereichen variiert werden. Imidazole mit einem Molekulargewicht von < 400 g/mol, insbesondere < 200 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein Imidazol aus der Reihe Imidazol, N-(3-aminopropyl)imidazol, 1-Methylimidazol, 1-Ethylimidazol, 1-Propylimidazol, 1- Butylimidazol, 1-Ethyl-3-methylimidazol, 1-n-Butyl-3-ethylimidazol, 1,3-Dimethylimidazol, 1,2,3-Trimethylimidazol, 1-n-Butyl-3-methylimidazol, 1,3,4,5-Tetramethylimidazol, 1,3,4-Trimethylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazol, 3,4-Dimethylimidazol, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazol, 3-Methyl-2-ethylimidazol, 3-Butyl-1-methylimidazol, 3-Butyl-1-ethylimidazol, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazol, 1,3-Di-n-Butylimidazol, 3-Butyl-1,4,5-trimethylimidazol, 3-Butyl-1,4-dimethylimidazol, 3-Butyl-2-methylimidazol, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazol, 3-Butyl-4-methylimidazol, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazol, 3-Butyl-2-ethylimidazol, 1-Methyl-3-octylimidazol und 1-Decyl-3-methylimidazol.

Geeignete organische Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch Guanidine. Das Molekulargewicht der eingesetzten Guanidine kann in weiten Bereichen variiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen sich Guanidine mit einem Molekulargewichte von < 400 g/mol, insbesondere < 150 g/mol. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein Guanidine aus der Reihe 1,1,3,3-Tetramethylguanindin, Guanidinium-Acetat, -Methansulfonat, -Chlorid, -Bromid, -Methylsulfate, 1,1-Dimethylguanidin und 1,1-Diethylguanidin.

Es ist auch vorgesehen, dass es sich bei der eingesetzten organischen Verbindung um mindestens einen Aminoalkohol handeln kann. Das Molekulargewicht der eingesetzten Aminoalkohole kann in weiten Bereichen variiert werden. Aminoalkohole mit einem Molekulargewicht von < 400 g/mol, insbesondere < 150 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich um mindestens einen Aminoalkohol aus der Reihe 3-Amino-1-propanol, Monoethanolamin, Triethanolamin, Cholin, Trimethylaminoethylethanolamin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 3-Dimethylaminopropan-1-ol, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, Butyldiethanolamin, Butylethanolamin, Dimethylaminoethoxyethanol, N,N-Dimethylethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidon.

In einer weiteren Ausführungsform kann es sich bei der eingesetzten organischen Verbindung um mindestens ein Carbonsäuresalz handeln. Das Molekulargewicht der eingesetzten Carbonsäuresalze kann in weiten Bereichen variiert werden. Carbonsäure-

salze mit einem Molekulargewicht von < 400 g/mol, insbesondere < 150 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich um mindestens einen Carbonsäuresalz aus der Reihe Kaliumacetat und Betain.

Weiterhin ist vorgesehen, dass das erfindungsgemäße alkaliaktivierte Bindemittel alternativ mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe der Alkohole mit Ausnahme von Polyethern enthält. Das Molekulargewicht der Alkohole kann in weiten Bereichen variiert werden. Alkohole mit einem Molekulargewicht von < 400 g/mol, insbesondere < 100 g/mol eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders. Bevorzugt handelt es sich um mindestens einen Alkohol aus der Reihe 3-Methoxybutanol, Benzylalkohol, 1,2-Propandiol, Hexanol, Diacetonalkohol, Ethyldiglykol, Butylalkohol, Isopropanol, 2-Ethylhexanol, Ethanol und/oder Alkandiole wie 2-Methylpentan-2,4-diol, Neopenthylglykol und n-Butan-2,5-diol.

Bevorzugt enthält das alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel die mindestens eine organische Verbindung in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,3 bis 2,5 Gew.-%.

Als Feststoffkomponente, welche SiO_2 und Al_2O_3 enthält, können insbesondere Alumosilikate aus der Reihe Flugasche, insbesondere vom Typ C und Typ F, Hochofenschlacke, aluminiumhaltiger Silikastaub, natürliche Alumosilikate, vorzugsweise Basalt, Tone, Mergel, Andesite oder Zeolithe und besonders bevorzugt Metakaolin, synthetische Alumosilikate und Portlandzemente CEM I, CEM II und CEM III sowie bevorzugt Aluminatzemente, Tonerdeschmelzzemente oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Bindemittel enthält diese Feststoffkomponente vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-%, und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, wobei es sich auch um Mischungen handeln kann. Für die Härtungsreaktion der alkaliaktivierten Bindemittel ist insbesondere das Verhältnis von Silicium- zu Aluminium-Atomen von großer Bedeutung. In dem erfindungsgemäßen System hat sich ein Verhältnis von Silicium- zu Aluminium-Atomen zwischen 10 und 1,0 als vorteilhaft erwiesen, wobei ein Verhältnis zwischen 6 und 1,5 und insbesondere zwischen 1,8 und 2,2 sowie zwischen 4,7 und 5,3 bevorzugt ist.

Als alkalischer Aktivator eignet sich insbesondere eine Verbindung aus der Reihe Natrium-Wasserglas, Kalium-Wasserglas, Lithium-Wasserglas, Ammonium-Wasserglas, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Alkalisulfate, Natriumsilikat, Kaliumsilikat, bevorzugt Kalium-Wasserglas. Erfindungsgemäß ist der alkalische Aktivator vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 25 Gew.-%, und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-% enthalten, wobei es sich auch um Mischungen dieser Verbindungen handeln kann.

Als weitere Bestandteile kann das erfindungsgemäße System zusätzlich mindestens eine Füllstoff-, Kunststoff-, Additiv- und/oder Pigment-Komponente enthalten. Als Additivkomponente kommen weiterhin Härtungsbeschleuniger wie Aluminium-Salze oder Phosphate, bevorzugt Aluminiumphosphat, Entschäumer, Rheologiemodifizierer und Dispergierhilfsmittel in Frage. Bevorzugt enthält die Gesamtmischung von 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eine dieser weiteren Bestandteile, und insbesondere von 0,3 bis 70 Gew.-%.

Unter der Kunststoff-Komponente sind insbesondere redispergierbare Polymerpulver zu verstehen, welche vorzugsweise aus mindestens einem Vertreter der Reihe Vinylacetat, Acrylat, Styrol, Butadien, Ethylen, Versatinsäure-Vinylester, Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte aufgebaut sind, sowie beispielsweise Polyethylenfasern oder Polypropylenfasern. Als Pigment-Komponente kann beispielsweise Titandioxid eingesetzt werden.

Bei den Füllstoffen kommen unter anderem Gesteinsmehl, Basalte, Tone, Feldspate, Glimmermehl, Glasmehl, Quarzsand oder Quarzmehl, Bauxitmehl, Tonerdehydrat und Abfälle der Tonerde-, Bauxit-, oder Korundindustrie, Aschen, Schlacken, amorphes Silika, Kalkstein sowie mineralische Fasermaterialien in Frage. Auch Leichtfüllstoffe wie Perlite, Kieselgur (Diatomeenerde), Blähglimmer (Vermiculit) und Schaumsand können verwendet werden. Bevorzugt werden Füllstoffe aus der Reihe Kalkstein, Quarze und amorphes Silika eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in dem alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel 2 und 60 Gew.-% Wasser enthalten, und insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%.

Zur Reduktion des Wasser/Bindemittelverhältnisses können dem System weiterhin Plastifizierungsmittel und/oder Superverflüssiger zugesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% als bevorzugt anzusehen.

Weithin wird mit der vorliegenden Erfindung die Verwendung mindestens einer organischen Verbindung aus der Reihe Amine und/oder deren Salze, wobei das System im Fall der Amine keine härtbaren Epoxide enthält, ionische Flüssigkeiten, Imidazole, Guanidine, Aminoalkohole, Ammoniumsalze, Carbonsäuresalze und Alkohole mit Ausnahme von Polyethern, zur Schwundreduktion und/oder zur Minderung der Mikrorissbildung in alkaliaktivierten hydraulischen Bindemitteln beansprucht. In einer besonderen Ausführungsform beträgt der Schwund weniger als - 3 mm/m, insbesondere weniger als - 2 mm/m, bevorzugt weniger als - 1 mm/m und insbesondere bevorzugt 0 mm/m.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann auch eine Expansion der alkaliaktivierten hydraulischen Bindemittel erzeugt werden. Dies kann beispielsweise bei der Verfüllung von Bohrlöchern erwünscht sein, um eine Abdichtung zu erreichen. Hierbei beträgt die Expansion mehr als 0 mm/m, insbesondere mehr als 0,5 mm/m, bevorzugt mehr als 1 mm/m und insbesondere bevorzugt mehr als 2,0 mm/m.

Das erfindungsgemäße alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel eignet sich auch für den Einsatz in Verbindung mit anorganischen bzw. hydraulischen bzw. mineralischen Bindemitteln, wie Zement, insbesondere Portlandzement, Portlandhüttenzement, Portlandsilicastaubzement, Portlandpuzzolanzement, Portlandflugaschezement, Portlandschieferzement, Portlandkalksteinzement, Portlandkompositzement, Hochofenzement, Puzzolanzement, Kompositzement, Zement mit niedriger Hydratationswärme, Zement mit hohem Sulfatwiderstand, Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt sowie gebranntem Kalk, Gips (α - Halbhydrat, ß-Halbhydrat, α /ß-Halbhydrat) und Anhydrit (natürlicher Anhydrit, synthetischer Anhydrit, REA-Anhydrit). Das Mengenverhältnis des eingesetzten alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel zum anorganischen bzw. hydraulischen bzw. mineralischen Bindemittel kann in weiten Bereichen variiert werden. Insbesondere haben sich Verhältnisse von 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1 und insbesondere 3 : 1 bis 1 : 3 als vorteilhaft erwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße alkalisch aktivierte Bindemittel folgende Komponenten:

15 bis 60 Gew.-%	reaktive Feststoffkomponente (enthaltend SiO_2 und Al_2O_3)
10 bis 40 Gew.-%	alkalischer Aktivator
0,1 bis 30 Gew.-%	erfindungsgemäße organische Verbindung(en)
0 bis 80 Gew.-%	Füllstoffe
5 bis 40 Gew.-%	Wasser

In einer besonders vorteilhaften Ausführung enthält das Bindemittel

20 bis 40 Gew.-%	reaktive Feststoffkomponente (enthaltend SiO_2 und Al_2O_3)
15 bis 25 Gew.-%	alkalischer Aktivator
1 bis 5 Gew.-%	erfindungsgemäße organische Verbindung(en)
40 bis 70 Gew.-%	Füllstoffe
7 bis 15 Gew.-%	Wasser

In einer bevorzugten Ausführungsform ist es möglich pulverförmige alkalische Aktivatoren gemäß einer der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung dem Bindemittel beizumischen oder damit das Bindemittel und / gegebenenfalls die Füllstoffe zu beschichten. Dadurch erhält man ein 1-Komponentensystem (1-K System), welches nachfolgend durch die Zugabe von Wasser aktivierbar ist.

2-Komponentensysteme (2-K Systeme) sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Zugabe einer bevorzugt wässrigen alkalischen Aktivatorlösung zum Bindemittel erfolgt. Hierbei sind wiederum die alkalischen Aktivatoren gemäß der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung geeignet. Es ist bevorzugt auch möglich die erfindungsgemäß als Schwundreduzierer geeigneten organischen Verbindungen in der wässrigen Aktivatorlösung einzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen alkaliaktivierten hydraulischen Bindemittels. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass man die reaktive Feststoffkomponente, den alkalischen Aktivator, Wasser und die mindestens eine erfindungsgemäße organische Verbindung sowie optional weitere Komponenten homogen miteinander vermischt. Die Zugabereihenfolge der Komponenten ist unkritisch, es hat sich jedoch, besonders im Falle einer flüssigen erfindungsgemäßen organischen Verbindung, als vorteilhaft erwiesen, diese mit Wasser und dem alkalischen Aktivator vorzulegen und anschließend den Feststoff zuzugeben. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden, wobei als Apparaturen statische Mischer, Extruder, Rilem-Mischer und Bohrmaschinen mit Rühraufsätzen geeignet sind. Durch das Rühren der kombinierten flüssigen und festen Bestandteile wird das Bindemittel aktiviert, was zum Erhärten des Mörtels führt.

Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem wird vorzugsweise zur Herstellung von Mörteln und Betonen verwendet. Zur Herstellung solcher Mörtel und Betone wird das oben beschriebene Bindemittelsystem üblicherweise mit weiteren Komponenten wie Füllstoffen, latent hydraulischen Stoffen und weiteren Additiven, gemischt. Die Zugabe des pulverförmigen alkalischen Aktivators erfolgt dabei bevorzugt bevor die genannten Komponenten mit Wasser angemischt werden, sodass ein sogenannter Werktrockenmörtel hergestellt wird. So liegt die Aktivierungskomponente in pulverförmiger Form, bevorzugt als Mischung mit den Bindemitteln und/oder Sand vor (1K-System). Alternativ kann der bevorzugt wässrige alkalische Aktivator zu den anderen pulverförmigen Komponenten zugegeben werden. Es ist aber auch möglich die pulverförmigen Komponenten zunächst mit Wasser zu mischen und anschließend den alkalischen Aktivator zuzusetzen. In diesen Fällen spricht man dann von einem zweikomponentigen Bindemittelsystem (2-K System).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein ausgehärtetes Produkt, welches das erfindungsgemäße alkaliaktivierte Alumosilikatbindemittel enthält. Das Bindemittel wird vorzugsweise zwischen -10 und 90°C ausgehärtet. Je nach Zusammensetzung werden schon nach wenigen Stunden sehr gute Festigkeiten erreicht, so dass die hergestellten Gegenstände in den meisten Fällen schon nach 4 bis 10 Stunden nahezu volle Belastbarkeit gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel eigenen sich für eine Vielzahl von Anwendungen und können Portlandzement in den bekannten Einsatzbereichen vorteilhaft ersetzen. Insbesondere können die Bindemittel als oder als Bestandteil von Baustellenbeton, Betonerzeugnissen wie Betonfertigteilen, Betonwaren, Betonwerksteinen sowie Ortbeton, Spritzbeton, Transportbeton, Bauklebern und WDVS-Klebern, Betonreparatursystemen, 1 K- und/oder 2K-Dichtungsschlämmen, Estrichen, Bodenspachtel- und Verlaufsmassen, Fliesenklebern, Fugenmörtel, Gips- und Zementputze, Gipskartonplatten, Kleb- und Dichtstoffe, PCC-Beschichtungssysteme, Reparaturmörtel, Spachtelmassen und Beschichtungen eingesetzt werden.

Insgesamt weisen die vorgeschlagenen alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Verbindung, beim Aushärten einen deutlich reduzierten oder vorzugsweise keinen Schwund auf, wobei auch die Bildung von Mikrorissen vermieden wird. Die erfindungsgemäßen Systeme besitzen eine gute Verarbeitbarkeit und im ausgehärteten Produkt wird das Eigenschaftsprofil, insbesondere die Chemikalienresistenz und Temperaturbeständigkeit, durch die mindestens eine erfindungsgemäß eingesetzte organische Verbindung nicht negativ beeinflusst.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Probenzubereitung:
Die Herstellung der alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel erfolgt zweckmäßigerweise indem zuerst alle pulverförmigen Bestandteile gemäß der Tabelle 1 vorgemischt werden. Es werden also im ersten Schritt beispielsweise die Bindemittel Hüttensandmehl, Mikrosilika und / oder Metakaolin zusammen mit dem Füller Quarzsand vorgemischt. Dann erfolgt nach DIN EN 196, die Herstellung einer homogenen Mischung durch Zugabe des wässrigen alkalischen Aktivators unter Rühren. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen (M1a, M1b, M1c, M1d, M1e, M2a, M3a, M4a und M5a) wird die erfindungsgemäße organische Verbindung zunächst mit dem wässrigen alkalischen Aktivator vorgemischt und nachfolgend den anderen Bestandteilen unter Rühren zugegeben.

Zur Bestimmung der Schwundwerte wird wie folgt vorgegangen (Graf-Kaufmann Methode in Anlehnung an DIN 52450):
Verfüllen des angemischten Bindemittels in Formen der Größe 40 mm x 40 mm x 160 mm und anschließendes Entlüften (Beseitigung von großen Luftblasen und Inhomogenitäten) auf einem Rütteltisch. Nach Abtragen von überschüssigem Material wird das noch flüssige Bindemittel in der Form mit einer Folie abgedeckt und für 24 Stunden zum Aushärten ruhen gelassen. Anschließend werden die so hergestellten Probekörper aus der Form entnommen und an den beiden gegenüberliegenden Seiten der langen Achse (160 mm) eine definierte Metalloberfläche (Schwundzapfen) mittels 2-Komponenten-Schnellkleber befestigt. Anschließend erfolgt in definierten Zeitabständen eine Längenbestimmung (z.B. mittels Mikrometerschraube) des Probekörpers zwischen den zwei Metalloberflächen, wobei der erste Wert 24 Stunden nach Verfüllung des Bindemittels als Referenzwert L_0 dient. Die Schwundwerte berechnen sich dann aus den im weiteren Verlauf gemessenen Längenänderungen $\Delta L=L-L_0$ im Verhältnis zum Referenzwert L_0 (angegeben in Promille oder mm/m) wobei positive Werte eine Expansion und negative Werte einen Schwund repräsentieren.
Die Probenkörper werden während der gesamten Messung sowohl in der Form als auch nach Entnahme aus der Form stets in kontrolliertem Klima (Raumluft) bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchte von 50% gelagert.

Alle in Tabelle 1 angeführten Mischungen sind zweikomponentig, da die Aktivatoren (Kaliumwasserglas oder Natronlauge) separat zugegeben werden. Die Mischungen M1, M2, M3, M4 und M5 sind als Vergleichssysteme angeführt und enthalten im Vergleich zu M1a, M1b, M1c, M1d, M1e, M2a, M3a, M4a und M5a keine erfindungsgemäße organische Verbindung.

Beim Vergleich der Schwundwerte nach 28 Tagen ist eine deutliche Schwundreduktion durch Zugabe der erfindungsgemäßen organischen Verbindung zu erkennen. Sowohl

in der Bindemittelzusammensetzung Hüttensandmehl und Mikrosilika als auch im Metakaolinsystem ist eine Verringerung des absoluten Schwunds ersichtlich. Der positive Einfluss bezüglich des Schwundes tritt auch bei unterschiedlichen Flüssigkomponenten (Kaliumwasserglas bzw. Natronlauge) auf.

Tabelle 1: Versuchsrezepturen (Angaben in Massenanteilen) sowie Schwund nach 28d (mm/m)

Rohstoffe (g)	M1	M1a	M1b	M1c	M1d	M1e	M2	M2a	M3	M3a	M4	M4a	M5	M5a
Hüttensandmehl	200	200	200	200	200	200	200	200			200	200	450	450
Mikrosilika							50	50			50	50		
Metakaolin									200	200				
Quarzsand	800	800	800	800	800	800	750	750	800	800	750	750	1050	1050
Kaliumwasserglas (Feststoffgehalt 40,5%)	300	300	300	300	300	300	250	250	350	350			405	405
10%-ige Natronlauge KOH											180	180	64,8	64,8
Ethylendiamin		15						15		15		15		
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium -Acetat			15											
Betain				15										
Aminopropanol					15									
Ethanol						20								53,8
Schwund nach														
7d (mm/m)	-3,284	-0,178	-0,609	-2,413	-1,731	-2,219	-3,313	-0,159	-5,550	-1,959	-0,403	-0,319	-0,177	0,631
14d (mm/m)	-4,869	-0,663	-1,359	-3,550	-2,828	-3,881	-4,025	-0,375	-5,581	-2,047	-0,803	-0,572	-0,641	0,844
21d (mm/m)	-5,281	-0,988	-1,750	-3,994	-3,369	-4,650	-4,466	-0,619	-5,588	-1,963	-1,141	-0,778	-0,428	1,075
28d (mm/m)	-5,609	-1,238	-2,088	-4,353	-3,753	-5,141	-4,659	-0,775	-5,613	-2,047	-1,400	-0,872	-0,566	1,294

Patentansprüche

1. Alkaliaktiviertes Alumosilikatbindemittel enthaltend mindestens eine organische Verbindung aus der Reihe Amine und/oder deren Salze, wobei das System im Fall der Amine keine härtbaren Epoxide enthält, ionische Flüssigkeiten, Imidazole, Guanidine, Aminoalkohole, Carbonsäuresalze und Alkohole mit Ausnahme von Polyethern, wobei das System keine Alkylsilikonate enthält.

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen organischen Verbindung um mindestens ein organisches Amin oder dessen Salz handelt.

3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der organischen Verbindung um mindestens eine ionische Flüssigkeit handelt.

4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es die mindestens eine organische Verbindung in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 30 Gew.-% enthält.

5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem alkalischen Aktivator um mindestens eine Verbindung aus der Reihe Natrium-Wasserglas, Kalium-Wasserglas, Lithium-Wasserglas, Ammonium-Wasserglas, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Alkalisulfate, Natriumsilikat und Kaliumsilikat, handelt.

6. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Alumosilikat aus der Reihe Flugasche, Hochofenschlacke, aluminiumhaltiger Silikastaub, natürliche Alumosilikate, synthetische Alumosilikate und Portlandzemente CEM I, CEM II und CEM III sowie bevorzugt Aluminatzemente, Tonerdeschmelzzemente enthält.

7. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen 2 und 60 Gew.-% Wasser enthält.

8. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Silicium- zu Aluminium-Atomen zwischen 10 und 1 liegt.

9. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens eine Füllstoff-, Kunststoff-, Additiv- und/oder Pigment-Komponente enthält.

10. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Reduktion des Wasser/Bindemittelverhältnisses Plastifizierungsmittel und/oder Superverflüssiger in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die reaktive Feststoffkomponente, der alkalische Aktivator, Wasser und die mindestens eine erfindungsgemäße organische Verbindung sowie optional weitere Komponenten homogen miteinander vermischt werden.

12. Ausgehärtetes Produkt erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 11.

13. Verwendung eines alkaliaktivierten Alumosilikatbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, als oder als Bestandteil von Baustellenbeton, Betonerzeugnissen wie Betonfertigteilen, Betonwaren, Betonwerksteinen sowie Ortbeton, Spritzbeton, Transportbeton, Bauklebern und WDVS-Klebern, Betonreparatursystemen, 1 K- und/oder 2K-Dichtungsschlämmen, Estrichen, Bodenspachtel- und Verlaufsmassen, Fliesenklebern, Fugenmörtel, Gips- und Zementputze, Gipskartonplatten, Kleb- und Dichtstoffe, PCC-Beschichtungssysteme, Reparaturmörtel und Spachtelmassen.

14. Verwendung mindestens einer organischen Verbindung aus der Reihe Amine und/oder deren Salze, wobei das System im Fall der Amine keine härtbaren Epoxide enthält, ionische Flüssigkeiten, Imidazole, Guanidine, Aminoalkohole, Ammoniumsalze, Carbonsäuresalze und Alkohole mit Ausnahme von Polyethern, zur Schwundreduktion und/oder zur Minderung der Mikrorissbildung in alkaliaktivierten hydraulischen Bindemitteln.