

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 1730/2010 (51) Int. Cl. : **C04B 28/24** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 18.10.2010 **C01B 39/00** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.05.2012 **B01J 20/16** (2006.01)

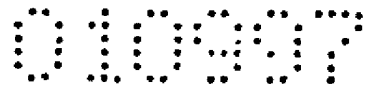
(56) Entgegenhaltungen:
EP 2000519 A2 EP 0516949 A1
DE 102006029849 A1

(73) Patentanmelder:
PALTENTALER MINERALS GMBH & CO KG
A-8903 LASSING (AT)

(72) Erfinder:
RÖMER ANDREAS
HAFNING (AT)

(54) **HYDROPHOBIERTER ZEOLITH FÜR DIE ANWENDUNG IN SILIKATISCHEN BINDEMITTELSYSTEMEN**

(57) Die Erfindung betrifft einen hydrophobierten natürlichen Zeolith für die Anwendung in silikatischen Bindemittelsystemen auf Basis von Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobierter Zeolith ein durch Silanisierung hydrophobierter natürlicher Zeolith dient, und wobei die Hydrophobierung des Zeoliths soweit erfolgt, dass nach der Vermischung des hydrophobierten Zeoliths mit Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester einerseits seine Absorptionseigenschaften für Geruchsstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf erhalten bleiben, andererseits aber seine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbunden wird und die Verarbeitungsfähigkeit und Stabilität der silikatischen Bindemittelsysteme durch die Zugabe des hydrophobierten Zeoliths nicht beeinträchtigt wird.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen hydrophobierten natürlichen Zeolith für die Anwendung in silikatischen Bindemittelsystemen auf Basis von Wasserglas, Kiesel sol , einer Kombination aus Wasserglas und Kiesel sol oder Kieselsäureester, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobierter Zeolith ein durch Silanisierung hydrophobierter natürlicher Zeolith dient, und wobei die Hydrophobierung des Zeoliths soweit erfolgt, dass nach der Vermischung des hydrophobierten Zeoliths mit Wasserglas, Kiesel sol, einer Kombination aus Wasserglas und Kiesel sol oder Kieselsäureester einerseits seine Absorptionsfähigkeiten für Geruchsstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf erhalten bleiben, andererseits aber seine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbunden wird und die Verarbeitungsfähigkeit und Stabilität der silikatischen Bindemittelsysteme durch die Zugabe des hydrophobierten Zeoliths nicht beeinträchtigt wird.

Hydrophobierter Zeolith für die Anwendung in silikatischen Bindemittelsystemen

Die Erfindung betrifft einen hydrophobierten natürlichen Zeolith für die Anwendung in silikatischen Bindemittelsystemen.

Baustoffe auf Basis von Wasserglas, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselol, Kieselol oder Kieselsäureester gelten als witterungsbeständig und langlebig. Zu diesen silikatischen Baustoffen zählen beispielsweise Silikatfarben und Silikatputze aber auch Grundierungen, Kleber, Armierungsmassen, Fugenmassen oder Betoninstandsetzungsmassen (Mörtel o.ä.). Sie finden im Außen- und Innenbereich von Bauwerken Anwendung. Zum Einsatz gelangt in Baustoffen auf Basis von Wasserglas meist Kaliwasserglas in einer in der Regel 5- bis 32 %igen (w/w) wässrigen Lösung. Fallweise wird jedoch auch Natronwasserglas oder Lithiumwasserglas eingesetzt. In Silikatfarben beträgt der Anteil dieser wässrigen Wasserglaslösung meist zwischen 5 und 25% (w/w), zum Beispiel wird in Silikatputzen meist 5 bis 20% der wässrigen Wasserglaslösung (w/w) eingesetzt. In Baustoffen auf Basis von Kieselol oder Kieselsäureester werden Kieselsole oder Kieselsäureester meist in einer 20- bis 50 %igen (w/w) wässrigen Lösung, gemessen an ihrem Gehalt an SiO_2 , eingesetzt. Vielfach werden in Baustoffen auch Kombinationen aus Wasserglas und Kieselol eingesetzt, um die Eigenschaften beider Stoffe miteinander zu kombinieren,

Die Funktion von Wasserglas, Kieselol oder Kieselsäureester in bauchemischen Zubereitungen liegt darin, dass das im Wasserglas oder im Kieselol enthaltene Kaliumsilikat K_2SiO_3 oder Natriumsilikat Na_2SiO_3 oder Lithiumsilikat Li_2SiO_3 oder kolloidales amorphe Siliziumdioxid SiO_2 oder Kieselsäureester mit den Pigmenten der Farben oder einigen Bestandteilen der

Putze oder anderen bauchemischen Zubereitungen oder dem Kohlendioxid der Luft chemische Reaktionen eingeht, die zur irreversiblen Bildung von unlöslichen vernetzten Kieselsäuren und Silikaten führt, die als Bindemittel fungieren und nicht ausgewaschen werden. Jene Bestandteile der Pigmente oder Putze, welche diese chemischen Reaktionen eingehen, können Karbonate, oder 2- oder 3-wertigen Kationen sein. Es können sich daher Karbonate der Alkalielemente Lithium, Kalium oder Natrium bilden, die durch die Witterung ausgewaschen werden. Wasserglas, Kieselöl oder Kieselsäureester fungieren in Baustoffen daher als silikatische Bindemittel. Sie werden hier auch als reaktive Silikate bezeichnet. Bauchemische Zubereitungen, welche diese Stoffe enthalten, werden daher als silikatische Bindemittelsysteme bezeichnet.

Zeolithe bilden eine große Familie von kristallinen Aluminiumsilikaten, von denen einige wie Phillipsit, Chabazit, Mordenit, Erionit, Heulandit, Klinoptilolith oder Natrolith in der Natur vorkommen, andere wie Linde Typ A Zeolith oder Zeolith ZSM 5 synthetisch hergestellt werden. Eine umfangreiche Darstellung der Eigenschaften von Zeolithen findet sich bei Barrer R.M.: Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press London, 1978.

Klinoptilolith ist ein natürliches Mineral aus der Kristallgruppe der Zeolithe mit sorptiven und ionentauschenden Eigenschaften, wie in „Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 45, 2001“ hinreichend beschrieben ist. Klinoptilolith kann bis zu 30% seines Gewichtes an Wasser aufnehmen, wobei nicht nur flüssiges Wasser, sondern auch Wasserdampf gebunden werden kann. Ein Großteil dieses Wassers kann in hydratisierter Form an die Kristallstruktur gebunden werden. Eine weitere Besonderheit des Minerals liegt in seiner Fähigkeit zur Aufnahme von gasförmigen geruchsaktiven Stoffen wie Ammoniak, Buttersäure, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Kresol, Indol und Skatol. Auch Schadstoffe wie beispielsweise

Formaldehyd, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid werden von Klinoptilolith absorbiert. Andere natürliche und synthetische Zeolithe wie Phillipsit, Erionit, Chabazit, Mordenit, Natrolith oder Linde Typ A Zeolith besitzen ähnliche chemische Eigenschaften und sind in ähnlichem Ausmaß zur Aufnahme von Wasser oder gasförmigen Stoffen geeignet.

Klinoptilolith und vereinzelt auch andere natürliche Zeolithe wie Phillipsit, Erionit, Chabazit, Mordenit oder Natrolith werden vielfach als Geruchsabsorber, als Absorptionsmittel für gasförmige Schadstoffe und als feuchtigkeitsregulierendes Hilfsmittel eingesetzt. Da Gerüche, gasförmige Schadstoffe und Feuchte einen großen Einfluss auf das atmosphärische Klima eines Raumes ausüben, kann das Vorhandensein von Klinoptilolith und anderen Zeolithen im Raum einen regulierenden Einfluß auf das Raumklima ausüben. Der Raum muss nicht notwendigerweise ein geschlossener Raum sein. Die Regulierung der atmosphärischen Luftfeuchtigkeit sowie gasförmiger Geruchs- und Schadstoffe werden hier als Klimaregulierung bezeichnet. Es sind typische Eigenschaften von Klinoptilolith und anderen natürlichen Zeolithen in ihren natürlichen Formen. Die natürliche Form von Klinoptilolith und anderen natürlichen Zeolithen wird erhalten, indem das Mineral in Lagerstätten abgebaut, zerkleinert und gegebenenfalls getrocknet wird.

Da Klinoptilolith und andere natürliche Zeolithe als natürliche Minerale nie völlig rein gewonnen werden, sondern immer in Vergesellschaftung mit Begleitmineralien wie Feldspaten, Smektit, Montmorillonit oder Christobalit oder anderen Mineralien vorkommen, werden auch Gesteine mit einem Anteil von über 50% natürlicher Zeolith der Einfachheit halber als natürlicher Zeolith bezeichnet. Da Klinoptilolith sehr oft mit dem chemisch ähnlichen Mineral Heulandit vergesellschaftet ist, werden Gesteine mit einem Anteil von über 50% der Summe

von Klinoptilolith und Heulandit in der Literatur wie auch hier ebenfalls der Einfachheit halber als natürlicher Klinoptilolith bezeichnet.

Aufgrund der Fähigkeiten von Zeolithen, flüssiges Wasser, Wasserdampf und gasförmige Geruchsstoffe und andere gasförmige Schadstoffe aus der Umgebung aufzunehmen, werden Zeolithe bereits in bestimmten Baustoffen eingesetzt. Die Anmeldung „EP 1 808 420 Baustoff für die Anwendung im Innenbereich von Bauwerken“ beschreibt die Verwendung der Zeolithe Natrolithe, Mesolithe und Skolezite als Bestandteile von Putzen, die im Innenbereich von Bauwerken gasförmige Schadstoffe wie flüchtige organische Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, oder Stickoxide enthalten. Die Anmeldung beschreibt auch den Einsatz von Hydrophobierungsmittel als Hilfsstoffe, erwähnt aber nicht deren Zweck. Gleichermäßen werden silikatische Zuschläge wie Quarzkörnungen genannt, deren Wirkung und Zusammensetzung aber nicht mit Wasserglas oder Kieselsol oder Kieselsäureester verglichen werden kann, da ihre Oberflächen nicht oder nicht ausreichend hydroxyliert sind.

Es ist jedoch noch keine Anwendung bekannt, in der natürliche Zeolithe in Baustoffen auf Basis von Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester eingesetzt werden, wie in den oben aufgezählten silikatischen Baustoffen. Der Grund dafür liegt darin, dass natürliche Zeolithe wegen ihrer silikatischen Bestandteile und ihrem Anteil an zwei- und dreiwertigen Ionen wie Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, und Strontium sehr rasch mit wässrigen Lösungen von Wasserglas, Kieselsol oder Kieselsäureester chemisch reagieren, wodurch die Mischungen ihre Verarbeitungsfähigkeit verlieren. Aber auch die Zeolithkomponente verliert ihre besonderen sorptiven Eigenschaften zum Teil oder gänzlich. Der Verlust der Verarbeitungsfähigkeit des Baustoffes kann sich durch

Verklumpung der Mischung oder deren Erstarren zu einer festen Masse zeigen.

Insbesondere, wenn als Zeolith einer der natürlichen Zeolithe Klinoptilolith, Mordenit, Chabazit, Phillipsit, Natrolith oder Erionit eingesetzt wird, führt die Kombination mit reaktiven Silikaten, also mit Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester zu rascher Aushärtung der Mischung, sodass sie nicht weiter verarbeitet oder gelagert werden kann, weil die genannten Zeolithe zweiwertige Kationen in austauschbarer Form enthalten, welche in wässriger Lösung rasch mit Wasserglas reagieren, und weil diese Minerale oft bis zu 10% (w/w) Carbonate enthalten.

Tatsächlich kann man einfach beobachten, wie eine Lösung, die reaktive Silikate enthält, innerhalb von wenigen Stunden rasch verklumpt und aushärtet, sobald natürlicher Zeolith in Pulverform eingerührt wird. Die Herstellung einer verkaufsfähigen Zubereitung in Gebinden, die diese Bestandteile enthält, kann vor der weiteren Verarbeitung nicht gelagert oder transportiert werden.

Werden einer bauchemischen Zubereitung, die neben natürlichen Zeolithen auch Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester enthält, nun Hydrophobierungsmittel wie Seifen, Wachse, Paraffine oder Stearate zugesetzt, so wird damit die chemische Reaktion des Zeoliths mit den silikatischen Bestandteilen der Zubereitung nicht unterdrückt, sondern lediglich die Aufnahme von flüssigem Wasser in der Zubereitung unterdrückt. Auch Silane werden gelegentlich als Hydrophobierungsmittel eingesetzt, wobei sie in flüssiger Lösung nachträglich auf die Oberfläche des bereits verarbeiteten Baustoffes aufgebracht werden und in die Oberflächenporen eindringen. Zu diesem Zeitpunkt können sie keinen Einfluß mehr auf die Verarbeitungsfähigkeit des Baustoffes ausüben. Die Zugabe dieser Hydrophobierungsmittel stellt daher keine geeignete Methode zur Bewahrung der

Verarbeitungsfähigkeit der Zeolith enthaltenden silikatischen Baustoffe und zur Bewahrung der sorptiven Funktion des Zeoliths im Baustoff dar.

Die Kombination der sorptiven Eigenschaften von natürlichen Zeolithen und den Eigenschaften der chemischen Beständigkeit von silikatischen Baustoffen im Innen- und Außenbereich an den Wänden, Decken und Böden von Bauwerken hätte den Vorteil, dass die damit ausgestatteten Bauwerke beständig gegenüber der Einwirkung von flüssigem Wasser und chemisch aggressiven Stoffen wie Säuren wären, wie es herkömmliche silikatische Baustoffe sind, und dass sie gleichzeitig eine hohe Sorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf, Ammoniak, Geruchsstoffen und anderen gasförmigen Schadstoffen aufweisen würden wie herkömmliche zeolithhaltige Baustoffe und die damit das atmosphärische Klima regulieren könnten.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, natürlichen Zeolith in eine solche Form zu bringen, dass er in Kontakt mit einem reaktiven Silikat wie Wasserglas, Kieselsol einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester sowohl die Verarbeitungsfähigkeit und typischen Anwendungseigenschaften der silikatischen Baustoffzubereitung nicht beeinträchtigt, als auch die Sorptionseigenschaften des Zeoliths zur Klimaregulierung erhalten bleiben.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein hydrophobierter natürlicher Zeolith für die Anwendung in silikatischen Bindemittelsystemen auf Basis von Wasserglas, Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester gewählt wird, wobei als hydrophobierter Zeolith ein durch Silanisierung hydrophobierter natürlicher Zeolith dient, und wobei die Hydrophobierung des Zeoliths soweit erfolgt, dass nach der Vermischung des hydrophobierten

Zeoliths mit Wasserglas, Kieselöl oder Kieselsäureester einerseits seine Absorptionsfähigkeiten für Geruchsstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf erhalten bleiben, andererseits aber seine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbunden wird und die Verarbeitungsfähigkeit und Stabilität des silikatischen Bindemittelsystems durch die Zugabe des hydrophobierten Zeoliths nicht beeinträchtigt wird.

Dabei kann der durch Silanisierung hydrophobierte natürliche Zeolith beispielsweise durch einfaches Besprühen von Zeolithpulver mit einem handelsüblichen organischen Silanpräparat für bauchemische Zwecke während gleichzeitiger Umwälzung des besprühten Pulvers zum Zwecke der Durchmischung erzeugt werden. Die Umwälzung hat so zu erfolgen, dass die Sprühflüssigkeit einen möglichst großen Teil des Pulvers benetzt und dadurch eine Silanisierung der pulverförmigen Zeolithoberfläche bewirkt. Anstatt des pulverförmigen Zeoliths kann auch gekörnter Zeolith eingesetzt werden.

Es ist von Vorteil, wenn dem Silan Siloxanemulgatoren beigemischt sind, da in diesem Fall die Hydrophobierung gleichmäßig erfolgt und je nach Menge des aufgetragenen Silans ein exakter Hydrophobierungsgrad des Zeoliths eingestellt werden kann. Siloxane besitzen auch die Fähigkeit zur Hydrophobierung und fördern somit auch die Hydrophobierung von Zeolith. Weitere Stoffe, wie sie in handelsüblichen Silanpräparaten oft enthalten sind, beeinträchtigen nicht deren erfindungsgemäßen Einsatz. Beispielsweise werden einige Silanpräparate vor der Anwendung mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln verdünnt. Die Menge des eingesetzten Silans sollte zwischen 0,5 bis 8 % (w/w) der zu behandelnden Zeolithmenge ausmachen. Vorzugsweise ist eine Silanmenge zwischen 3,5 bis 4 % (w/w) des Zeoliths zu wählen.

Tritt das Silan mit der Zeolithoberfläche in Kontakt, erfolgt die Silanisierung innerhalb weniger Minuten. Die Menge des aufgetragenen Silans und die Umwälzungsdauer des Pulvers ist

so zu wählen, dass mindestens 0,8 % (w/w) des Zeoliths silanisiert werden. Während der Silanisierung entstehen geringe Mengen flüchtiger Alkohole, die im Zuge des Mischungsvorganges gasförmig entweichen. Als organisches Silan eignen sich bevorzugt jene Silane, die bereits in der Bauchemie als Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden, wie hochalkylierte Silane. Aber auch andere Silane können erfindungsgemäß verwendet werden. Beispiele für hochalkylierte Silane sind etwa iso-Butyltriethoxysilan oder Octyltriethoxysilane wie Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan.

Die Herstellung von pulverförmigen oder gekörnten natürlichem Zeolith erfolgt üblicherweise durch Zerkleinerung von grob gebrochenem natürlichem Zeolith. Für die erfindungsgemäße Anwendung sind Körnungen der Zeolithpartikel im Bereich von 0 bis 10 mm (Millimeter) geeignet. Die Art der eingesetzten Zerkleinerungswerkzeuge hat keinen Einfluss auf die erfindungsgemäße Anwendung des Zeoliths. Der erfindungsgemäß hydrophobierte natürliche Zeolith kann in allen dünn-schichtigen silikatischen Systemen, zu denen auch strukturgebende Beschichtungen zählen, eingesetzt werden, wie beispielsweise Putze, Farben, Fugenmassen, Restaurationsmassen. Über den gesamten Korngrößenbereich von 0 bis 10 mm sind jedoch die Verarbeitungsfähigkeit des erfindungsgemäß hydrophobierten natürlichen Zeoliths als auch die Aufrechterhaltung seiner natürlichen sorptiven Eigenschaften gegeben.

Es ist wichtig, dass nur Zeolithpulver oder -körnungen eingesetzt werden, welches zu mindestens 0,5 % (w/w) silanisiert ist. In diesem Fall bleibt die Zubereitung während der Lagerung in einem geschlossenen Behältnis mischfähig und kann weiter verarbeitet werden. Die weitere Verarbeitung der silikatischen Baustoffzubereitung kann entweder das Auftragen auf Flächen als Beschichtung bedeuten, oder aber das Befüllen

von Räumen wie Fugen, Hohlräume, Risse, Spalten und dergleichen. Wird ein Zeolith mit einem geringeren Silanisierungsgrad als 0,5 % in silikatische Baustoffsysteme eingebracht, härtet er bereits innerhalb von wenigen Minuten so stark aus, dass er nicht mehr mischfähig ist. Die weitere bestimmungsgemäße Verarbeitung der Baustoffzubereitung wird dadurch verhindert. Überraschenderweise zeigte sich, dass bei einem Silanisierungsgrad des Zeoliths von über 8 % (w/w) die Verarbeitungseigenschaften des Baustoffes und seine Lagerstabilität nicht mehr wesentlich verändern. Allerdings verringern sich dann die sorptiven Eigenschaften des Baustoffes, die dem Zeolith zugeschrieben werden können.

Es ist wesentlicher Bestandteil der Erfindung, das Silan nicht dem Zeolith enthaltenden wasserglasbasierten Baustoff zuzusetzen, sondern zuerst den Zeolith zu silanisieren, und erst dann den so präparierten Zeolith dem silikatischen Baustoffsystem, welches entweder Wasserglas oder Kieselsol oder einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester enthält oder Mischungen davon, zuzusetzen. Andernfalls, so wurde es beobachtet, reagiert bereits der Zeolith mit den anderen Bestandteilen des Baustoffes zu einer kompakten Masse, die nicht weiter verarbeitbar ist. Die erhaltene Mischung des silanisierten Zeoliths mit der silikatischen Baustoffzubereitung liegt üblicherweise in Pulverform vor, sie kann jedoch auch in Form von Pasten oder Slurries vorliegen, je nach dem Mischungsverhältnis der Komponenten.

Der wesentliche Effekt der Erfindung besteht darin, dass durch die vorgeschlagene hydrophobierende Behandlung des natürlichen Zeoliths seine Einbringung in bauchemische Zubereitungen möglich wird, ohne dass die Verarbeitungsfähigkeit der Zubereitung beeinträchtigt wird und ohne dass die sorptiven Eigenschaften des Zeoliths in der Zubereitung verringert

werden. Erfreulicherweise ist diese Behandlung mit verhältnismässig einfachen Maßnahmen wie dem Besprühen und einfachem Mischen von Zeolithpulvern oder -körnungen mit handelsüblichen bauchemischen Silanisierungspräparaten möglich, wodurch die Behandlung kostengünstig erfolgt und sein wirtschaftlicher Einsatz beträchtlich an Bedeutung gewinnen kann.

Als natürlicher Zeolith kann jeder beliebige natürliche Zeolith genommen werden, vorzugsweise jedoch ein Klinoptilolith, Chabazit, Phillipsit, Natrolith oder Erionit, besonders bevorzugt ein Klinoptilolith genommen werden.

Offensichtlich werden durch die Hydrophobierung des Zeoliths chemische Reaktionen zwischen dem Zeolith und den reaktiven silikatischen Bestandteilen wie Wasserglas oder Kieselsol, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester der Baustoffzubereitung soweit verringert, dass die beobachteten und genannten Effekte der Verarbeitungsfähigkeit und des Erhalts der Sorptionsfähigkeit des Zeoliths ausreichend erhalten bleiben. Dennoch wird das Aushärten des Baustoffes nach seiner Verarbeitung nicht beeinträchtigt.

Diese Effekte sind umso erstaunlicher, als der Fachmann von der Hydrophobierung des natürlichen Zeoliths erwarten würde, dass diese die für die Aufrechterhaltung der Sorptionsfähigkeit erforderlichen Poren im Gefüge des Zeoliths verkleben oder verschlossen werden und damit ihre sorptiven Funktionen nicht mehr wahrnehmen könnte. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, dass die Behandlung des Zeoliths mit Silan im Mengenverhältnis zwischen 0,5 und 8 % (w/w) bezogen auf den Zeolith seine Sorptionsfähigkeit im verarbeiteten silikatischen Baustoff nicht beeinträchtigt. Weiters ist auch überraschend, dass diese modifizierende Behandlung des natürlichen Zeoliths in der Praxis völlig ausreichend ist, um die Verarbeitungsfähigkeit der silikatischen

Baustoffzubereitung zu gewährleisten, und trotzdem das gewünschte Aushärten des Baustoffes nach seiner Verarbeitung nicht zu beeinträchtigen.

Der erfindungsgemäß zusammengesetzte Baustoff ist nach seiner Verarbeitung ausreichend wasserabweisend. Wird er als Beschichtung aufgetragen und härtet aus, nimmt er nur mehr wenig flüssiges Wasser auf. Der Großteil des Wassers perlt von seiner Oberfläche ab und benetzt sie nicht. Allerdings vermag er bis zu 30% (w/w) des enthaltenen hydrophobierten natürlichen Zeoliths an gasförmigen Wasserdampf aufzunehmen und in trockener Umgebungsluft wieder als Wasserdampf abzugeben, wie dies auch nativer, unbehandelter natürlicher Zeolith vermag. Dieser Effekt ist besonders deutlich sichtbar, wenn als natürlicher Zeolith ein Klinoptilolith genommen wird. Steht der hydrophobierten Zeolith enthaltene silikatische Baustoff in Kontakt mit atmosphärischer Luft, entsteht dadurch ein klimaregulierender Effekt, indem die Luftfeuchtigkeit bei hohem Feuchtegrad der Luft gesenkt und bei niederem Feuchtegrad angehoben wird. Auf diese Weise verringern sich die Schwankungen der Luftfeuchtigkeit bei veränderlicher Wasserdampfbelastung gegenüber einem herkömmlichen Baustoff und es wird ein gleichmäßigeres atmosphärisches Klima erzeugt.

Ein weiterer Effekt der Erfindung besteht darin, dass die silikatischen Baustoffe durch die Hinzufügung des hydrophobierten natürlichen Zeoliths die zusätzlichen Eigenschaften der Absorption gasförmiger Geruchs- und Schadstoffe, wie sie der native Zeolith besitzt, erhalten. Es werden von diesem in seinen Funktionen aufgewerteten Baustoff gasförmige Substanzen wie Ammoniak, Methylsulfid, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, flüchtige Fettsäuren, Kresol und andere Geruchsstoffe im gleichen Ausmaß aufgenommen, wie dies die gleiche Menge unbehandelter Zeolith vermag. Klinoptilolith besitzt besonders gute Absorptionseigenschaften für gasförmige Stoffe, sodass er besonders geeignet ist. Es hat

sich so gezeigt, dass weder die Einbindung des silanisierten Zeoliths in die silikatische Baustoffmatrix noch die Silanisierung des Zeoliths in einem Ausmaß zwischen 0,5 und 8 % (w/w) die Absorptionsfähigkeit für geruchsintensive Stoffe verringern.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von 5 Beispielen näher erläutert.

Figur 1 zeigt ein Balkendiagramm mit den Messwerten der Tabelle 2 des Beispiels 2. Figur 2 zeigt ein Balkendiagramm mit den Messwerten der Tabelle 3 des Beispiels 3.

Beispiel 1:

Eine Probe Klinoptilolithpulver mit Korngrößen zwischen 0 und 50 Mikrometer wird durch Besprühung und gleichzeitiger Durchmischung mit einer Lösung aus Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan und Polydimethylsiloxan zu 3,5% (w/w) silanisiert (Probe 1). Eine andere Probe Klinoptilolithpulver wird nicht mit einem Silan behandelt (Probe 2). Von beiden Proben wird durch Trocknung bei 105°C die Ausgangsfeuchte des Pulvers gemessen. Danach werden beide Proben im Exsikkator nacheinander einer Luftfeuchte von 65%, 95%, 65% ausgesetzt, wobei dazwischen immer die Feuchte des Pulvers durch Trocknung bestimmt wurde. Die Einstellung der Feuchte erfolgte jeweils 24 h lang, der ganze Versuch erfolgte bei 21°C. Die nachfolgende Tabelle listet den Feuchtegrad bzw. den Wassergehalt des Pulvers auf:

Tabelle 1: Bestimmung der Aufnahmekapazität von Wasserdampf durch unbehandeltes (Probe 2) und durch hydrophobiertes Klinoptilolithpulver (Probe 1).

	1. Feuchte		2. Feuchte		3. Feuchte		4. Feuchte	
	(%)	MW (%)	(%)	MW (%)	(%)	MW (%)	(%)	MW (%)
Probe 1	5,3	5,4	7,1	7,2	12,8	12,8	7,4	7,3
Probe 1	5,4		7,5		12,5		7,3	
Probe 1	5,4		7,0		13,2		7,2	
Probe 2	5,8	5,8	7,7	7,9	14,3	14,2	7,9	8,0
Probe 2	5,9		7,8		14,4		7,4	
Probe 2	5,7		8,2		13,9		8,5	

Tabellenerklärung: 1. Feuchte: Ausgangsfeuchte zur totalen Feuchte (Sättigung) 0%, 2. Feuchte: Ausgleichsfeuchte (Gleichgewichtsfeuchte) bei 65% Luftfeuchte, 3. Feuchte: maximale Feuchte bei >95% Luftfeuchte, 4. Feuchte: Zurücktrocken bei Luftfeuchte 65% auf Ausgleichsfeuchte (Gleichgewichtsfeuchte), MW: Mittelwert

Das Ergebnis des Beispiel 1 zeigt deutlich, dass der silanisierte Klinoptilolith (Probe 1) ähnlich wie der unbehandelte, native Klinoptilolith (Probe 2) Wasserdampf aus der Luft aufnimmt und wieder abgibt in Abhängigkeit vom Feuchtegrad der Luft. Auf diese Weise entsteht ein klimaregulierender Effekt.

Beispiel 2:

Klinoptilolithpulver in der Körnung 0 bis 50 Mikrometer wurde durch Besprühen mit einer Lösung von 75% Octyltriethoxysilan und 20% Polydimethylsilan im Verhältnis 4 %(w/w) bezogen auf

Klinoptilolith während des Mischvorganges besprüht und so ein durch Silanisierung hydrophobierter Klinoptilolith hergestellt. Der hydrophobierte Klinoptilolith wurde einem Silikatputz auf Basis von Kaliwasserglas beigemischt, sodass die fertige Mischung folgende Bestandteile aufwies (Anteile in %w/w): Wasser: 5,88; organisches Bindemittel 50%ige Styrolacetatlösung: 9,5; 28%ige Kaliwasserglaslösung: 6; Kalziumkarbonat in der Körnung 0-50 Mikrometer: 29; Kalziumkarbonat in der Körnung 1-1,5 mm: 19,50; Kalziumkarbonat in der Körnung 1,5-2,0 mm: 19,50; Titandioxid: 1,5; Mineralentschäumer: 0,5; Additive: 1,7; Zuschlagstoffe (Fasern): 0,45. In einer Probe wurde noch hydrophobierter Klinoptilolith (7%) zugemischt, in einer zweiten Probe wurde stattdessen noch nativer (nicht hydrophobierter) Klinoptilolith zugemischt, in einer weiteren Probe wurden stattdessen noch weitere 7% Kalziumkarbonat in der Körnung 0-50 Mikrometer zugemischt.

Als Maß für die Verarbeitungsfähigkeit wurde das Ausbreitmaß (AM) nach der europäischen Norm DIN EN 1060 Teil 3 in cm nach verschiedenen Zeitpunkten bestimmt. Die so untersuchten Proben waren PM-01 (Silikatputz ohne Klinoptilolith); PM-02: (Silikatputz mit nativem Klinoptilolith); PM-03 (Silikatputz mit erfindungsgemäß hydrophobiertem Klinoptilolith). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 sowie in Figur 1 dargestellt:

Tabelle 2: Bestimmung des Ausbreitmaßes (AM) nach DIN EN 1060 Teil 3 in cm von Silikatputz ohne Klinoptilolith (PM-01), von Silikatputz mit unhydrophobiertem Klinoptilolith (PM-02), und von Silikatputz mit hydrophobiertem Klinoptilolith (PM-03).

Rezeptur-Nr.:	Zeitdauer						
	1Std	2Std	8Std	24St	2d	7d	14d
PM-01	.	.	.	d.			
	21	21,3	22	22,1	22	21,8	22,1

PM-02	20,5	18	16,8	12,6	n.m.	n.m.	n.m.
PM-03	21	20,8	20	20,1	19,8	20,2	20

n.m. = nicht messbar / ausgehärtet

* Dreifachbestimmung

Die Ergebnisse zeigen im Vergleich zwischen PM-01 und PM-03, dass der hydrophobierte Klinoptilolith im auf Kaliwasserglas basierenden Silikatputz (PM-03) die Verarbeitungsfähigkeit des Silikatputzes nicht beeinträchtigt, während der Wasserglas-Silikatputz mit nativem Klinoptilolith (PM-02) nach 8 Stunden nicht mehr verarbeitungsfähig ist.

Beispiel 3:

Klinoptilolithpulver in der Körnung 0 bis 50 Mikrometer wurde durch Besprühen mit einer Lösung von 75% Octyltriethoxysilan und 20% Polydimethylsilan im Verhältnis 4 % (w/w) bezogen auf Klinoptilolith während des Mischvorganges besprüht und so ein durch Silanisierung hydrophobierter Klinoptilolith hergestellt. Der hydrophobierte Klinoptilolith wurde einem Silikatputz auf Basis von Kieselsol beigemischt, sodass die fertige Mischung folgende Bestandteile aufwies (Anteile in %w/w): Wasser: 5,63; organisches Bindemittel 50%ige Styrolacetatlösung: 9,5; 30%ige Kieselsollösung Klebsol 30V12: 6; Kalziumkarbonat in der Körnung 0-50 Mikrometer: 29; Kalziumkarbonat in der Körnung 1-1,5 mm: 19,50; Kalziumkarbonat in der Körnung 1,5-2,0 mm: 19,50; Titandioxid: 1,5; Mineralentschäumer: 0,5; Additive: 1,7; Zuschlagstoffe (Fasern): 0,45,. In einer Probe wurde noch hydrophobierter Klinoptilolith (7%) zugemischt, in einer zweiten Probe wurde stattdessen noch nativer (nicht hydrophobierter) Klinoptilolith zugemischt, in einer weiteren Probe wurden stattdessen noch weitere 7% Kalziumkarbonat in der Körnung 0-50 Mikrometer zugemischt.

Als Maß für die Verarbeitungsfähigkeit wurde das Ausbreitmaß (AM) nach der europäischen Norm DIN EN 1060 Teil 3 in cm nach verschiedenen Zeitpunkten bestimmt. Die so untersuchten Proben waren PM-04 (Silikatputz ohne Klinoptilolith); PM-05: (Silikatputz mit nativem Klinoptilolith); PM-06 (Silikatputz mit erfindungsgemäß hydrophobiertem Klinoptilolith). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 sowie in Figur 2 dargestellt:

Tabelle 3: Bestimmung des Ausbreitmaßes (AM) nach DIN EN 1060 Teil 3 in cm von Silikatputz ohne Klinoptilolith (PM-04), von Silikatputz mit unhydrophobiertem Klinoptilolith (PM-05), und von Silikatputz mit hydrophobiertem Klinoptilolith (PM-06).

Rezeptur-Nr.:	Zeit						
	1Std	2Std	8Std	24Std	2d	7d	14d
PM-04	20,5	20,7	21,1	21,1	21	21,5	21,5
PM-05	17	15,3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
PM-06	20,9	20	19,8	20,2	20	19,8	19,8

n.m. = nicht messbar / ausgehärtet

* Dreifachbestimmung

Die Ergebnisse zeigen im Vergleich zwischen PM-04 und PM-06, dass der hydrophobierte Klinoptilolith im auf Kieselöl basierenden Silikatputz (PM-06) die Verarbeitungsfähigkeit des Silikatputzes nicht beeinträchtigt, während der Kieselöl-Silikatputz mit nativem Klinoptilolith (PM-05) nach 8 Stunden nicht mehr verarbeitungsfähig ist.

Beispiel 4:

Eine Probe Klinoptilolithpulver mit Korngrößen zwischen 0 und 50 Mikrometer wird durch Besprühung und gleichzeitiger Durchmischung mit einer Lösung aus Triethoxy(2,4,4-trimethylpentyl)silan und Polydimethylsiloxan zu 3,5% (w/w) silanisiert (Probe 1). Eine andere Probe Klinoptilolithpulver

wird nicht mit einem Silan behandelt (Probe 2). Jede Probe wird für sich in einer Menge von ca. 10 g in ein Becherglas gegeben, das zu ca. 75% mit Leitungswasser gefüllt ist, also mit ca. 150 mL und mit einem Magnetrührer gerührt wird. Nun wird beurteilt, wie lange es dauert, bis das Wasser die Oberfläche des Klinoptilolithpulvers vollständig benetzt und im Wasser zu Boden sinkt.

Probe 2 benötigt ca. 0,5 Sekunden, bis die vollständige Benetzung erfolgt ist und das Klinoptilolithpulver zu Boden sinkt.

Probe 1 wird während der Beobachtungszeit von 2 Tagen überhaupt nicht mit Wasser benetzt und sinkt daher in dieser Zeit nicht zu Boden.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die Hydrophobierung des Zeoliths eine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbindet.

Beispiel 5:

Die Mischungen aus Beispiel 2 wurden nach der Aushärtung gemahlen und als Pulver < 1mm Korngröße in der Schichtdicke von 1 mm jeweils in einem luftdicht verschlossenem 2-Liter Glasgefäß auf den pastösen Gärinhalt einer Biogasanlage gestreut. Der Gärinhalt wurde zu etwa 1-2 mm Dicke in die Glasgefäße gefüllt und stammt aus der Vergärung von Schlachtabfällen. Er war sehr geruchsintensiv. Nun wurde in das Gefäß ein Supelco portable field sampler # 504831 gehalten, damit Geruchsstoffe bis zum auf der Faser des Probenahmesystems adsorbiert werden. Nach 25-stündiger Konditionierung wurden die Field sampler mittels Headspace-GC-MS analysiert und identifiziert und daraus die Geruchsstoffkonzentration im Glasgefäß ermittelt. Diese Analysenmethode ist als Festphasen Mikroextraktion bekannt und bei J.Pawliszin, Solid Phase Microextraction, Theory and Practice, Wiley VCH 1997, ausführlich beschrieben.

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Abnahmen verschiedener geruchsaktiver Substanzen nach 25 Stunden Inkubation in der Luftatmosphäre der Glasgefäße:

Tabelle 4: Abnahmen geruchsaktiver Substanzen nach 25 Stunden in der Gasatmosphäre von Inkubationsgläsern mit Gärinhalt und jeweils eine der Proben PM-01, PM-02 bzw. PM-03 in Prozent der Konzentrationen des Zeitpunktes 0 Stunden:

Verbindung	PM-01	PM-02	PM-03
Dimethylsulfid	82	91	55
Dimethyldisulfid	76	82	24
Kresol	92	94	49
Indol	80	73	38
Skatol	69	88	17

Das Ergebnis des Experiments zeigt deutlich, dass in allen Gefäßen eine Abnahme ausgewählter Geruchsstoffe nach 25 h festgestellt werden konnte. In dem Gefäß, in dem die Mischung mit dem hydrophobierten Zeolith eingesetzt wurde (PM-03), konnte jedoch eine signifikante Konzentrationsabnahme aller gemessenen Geruchsstoffe gegenüber den zwei anderen Gefäßen (PM-01 und PM-02) beobachtet werden, welche die intakte sorptive Wirkung des Zeoliths im silikatischen Bindemittelsystem belegt. Die Proben PM-01 und PM-02 zeigen hingegen keinen signifikanten Unterschied voneinander.



Patentansprüche:

1. Anwendung von hydrophobiertem natürlichem Zeolith in silikatischen Bindemittelsystemen auf Basis von Wasserglas, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselol oder Kieselsäureester, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobierter Zeolith ein durch Silanisierung hydrophobierter natürlicher Zeolith dient, und wobei die Hydrophobierung des Zeoliths soweit erfolgt, dass nach der Vermischung des hydrophobierten Zeoliths mit Wasserglas, Kieselol oder Kieselsäureester einerseits seine Absorptionsfähigkeiten für Geruchsstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf erhalten bleiben, andererseits aber seine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbunden wird und die Verarbeitungsfähigkeit und Stabilität des silikatischen Bindemittelsystems durch die Zugabe des hydrophobierten Zeoliths nicht beeinträchtigt wird.
2. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als natürlicher Zeolith ein Klinoptilolith genommen wird.
3. Anwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Silanisierung hydrophobierte natürliche Zeolith zu mindestens 0,5 % (w/w) und maximal 8 % (w/w) silanisiert ist.
4. Anwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Silanisierung hydrophobierte natürliche Zeolith zu mindestens 3,5 % (w/w) und maximal 4 % (w/w) silanisiert ist.
5. Anwendung nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanisierungsmittel ein Octyltriethoxysilan oder ein Aminopropylsilan verwendet wird.
6. Anwendung nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem Silanisierungsmittel ein

010997

Siloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, zugesetzt
wird.

Fig. 1

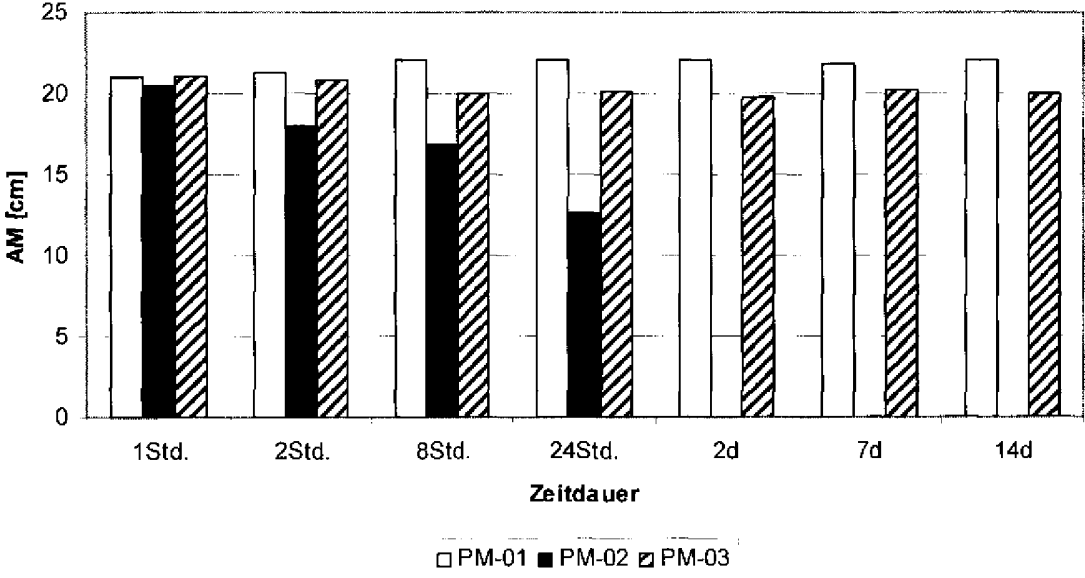
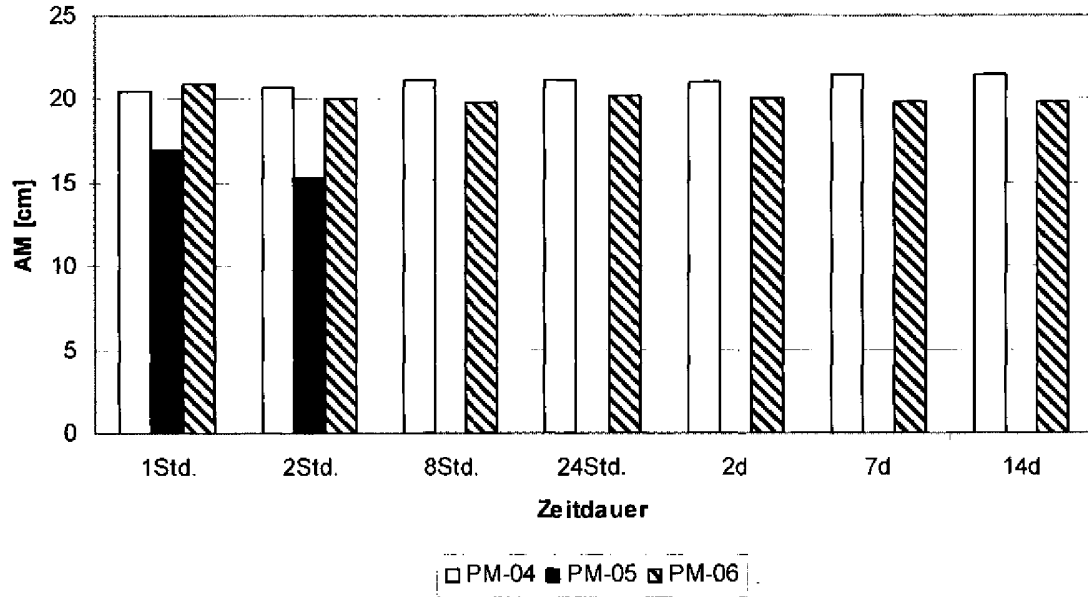
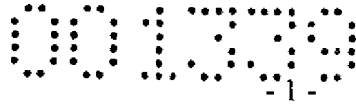


Fig. 2





(N e u e) P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von hydrophobiertem natürlichem Zeolith in silikatischen Bindemittelsystemen auf Basis von Wasserglas, einer Kombination aus Wasserglas und Kieselsol oder Kieselsäureester, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophobierter Zeolith ein durch Silanisierung hydrophobierter natürlicher Zeolith eingesetzt wird, wobei der natürliche Zeolith zu mindestens 0,5 % (w/w) und maximal 8 % (w/w) silanisiert ist, sodass nach der Vermischung des hydrophobierten Zeoliths mit Wasserglas, Kieselsol oder Kieselsäureester einerseits seine Absorptionsfähigkeiten für Geruchsstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf erhalten bleiben, andererseits aber seine Aufnahme von flüssigem Wasser unterbunden wird und die Verarbeitungsfähigkeit und Stabilität des silikatischen Bindemittelsystems durch die Zugabe des hydrophobierten Zeoliths nicht beeinträchtigt wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als natürlicher Zeolith ein Klinoptilolith genommen wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Silanisierung hydrophobierte natürliche Zeolith zu mindestens 3,5 % (w/w) und maximal 4 % (w/w) silanisiert ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanisierungsmittel ein Octyltriethoxysilan oder ein Aminopropylsilan verwendet wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Silanisierungsmittel ein Siloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, zugesetzt wird.

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: C04B 28/24 (2006.01); C01B 39/00 (2006.01); B01J 20/16 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA: C04B 28/24; C01B 39/00; B01J 20/16
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C04B, C01B
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, TXT, XPESP

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 18. Oktober 2010 eingereichten Ansprüchen 1-6 erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	EP 2000519 A2 (TECHNO-PHYSIK ENGINEERING GMBH) 10. Dezember 2008 (10.12.2008) Gesamtes Dokument, bes. [0019]-[0021]	1, 3, 4
A	EP 0516949 A1 (DEGUSSA AG) 09. Dezember 1992 (09.12.1992) Gesamtes Dokument	1-6
A	DE 102006029849 A1 (NANOSCAPE AG) 03. Jänner 2008 (03.01.2008) Gesamtes Dokument	1-6

Datum der Beendigung der Recherche: 19. September 2011	<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): WIEDERMANN J.
---	---	------------------------------

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:	
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.
	E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
	& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.