



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 57 879 B3** 2004.02.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 57 879.6**
(22) Anmeldetag: **11.12.2002**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C04B 22/00**
C04B 22/12, C04B 22/14, C04B 20/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Dyckerhoff AG, 65203 Wiesbaden, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Dr. Solf & Zapf, 42103 Wuppertal

(72) Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 201 19 021 U1

(54) Bezeichnung: **Zusatzmittel und dessen Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein physiologisch wirkendes Arbeitsschutzmittel zur Verhinderung der schädlichen Wirkung der VI-wertigen Chromverbindungen in Zementen, bestehend aus einem Zusatzmittel, das ein Reduktionsmittel für die Chromverbindungen und eine weitere, auf das Reduktionsmittel wirkende Komponente enthält, wobei die Komponente eine schädliche Nebenwirkung des Reduktionsmittels auf den Zement zumindest mindernde mineralische Feinstkomponente ist und in Form eines hydraulischen Feinstbindemittels und/oder eines latenthydralischen Hüttensandfeinstmehls vorliegt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Zement-, Mörtel-, Beton- oder Suspensionszusatzmittel. Dieses Zusatzmittel ist ein physiologisch wirksames Arbeitsschutzmittel für Chrom(VI)-Ionen enthaltende hydraulische Bindemittel wie Zement.

Stand der Technik

[0002] Es ist allgemeines Grundlagenwissen der Chemie, Allergien verursachende, wasserlösliche VI-wertige Chromverbindungen in wässrigen Zementmischungen durch Elektronenzufuhr über Redox-Gleichgewichte unschädlich zu machen. Für diese Redox-Gleichgewichte sind Chrom (VI)-reduzierende Mittel wie Eisen (II)- oder Zinn (II)- oder Mangan(II)-Salze effektiv, wobei wasserlösliche Zinn(II)-Salze, wie Zinn(II)-Chlorid oder Zinn(II)-Sulfat, sehr effektiv sind.

[0003] Das Zinn(II)-Salz kann in flüssiger Form oder in Pulverform dem Zement bei der Herstellung, oder vor dem oder beim Anmachen mit Wasser, oder einem Zusatzstoff oder einem Zusatzmittel zugesetzt werden (EP 0 960 865 A1).

[0004] Bekannt ist auch, das Zinn(II)-Salz mit Ligninsulfonsäure zu kombinieren, um die Dispergierbarkeit des Zinn(II)-Salzes beim Mischen mit Zement zu verbessern (EP 0 960 865 A1). Des Weiteren ist bekannt, das Zinn(II)-Salz mit inerten Zumischprodukten zu konditionieren, um die Hygroskopizität zu kompensieren und damit die Lagerstabilität und genaue Dosierbarkeit zu verbessern (DE 299 15 333 U1).

[0005] Die Zinn(II)-Salze haben aber auch erhebliche Nebenwirkungen, z.B. auf das Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten von Zementmischungen, die bekanntlich mit bestimmten anderen Zusatzmitteln eingestellt werden. Die Wirkung dieser üblicherweise verwendeten Zusatzmittel ist gestört, wenn ein Zinn(II)-Salz vorliegt. Beispielsweise wirkt Zinn(II)-Sulfat als Verzögerer (DE-OS 26 53 443) und Betonverflüssiger (DE 198 33 602C2); es wird sogar als Mahlhilfsmittel (DE 198 33 603) eingesetzt. Im Umfang der Nebenwirkungen können die Wirkungen des Reduktionsmittels gemindert oder sogar verloren gehen. Dergleichen Nebenwirkungen weisen auch Eisen(II)- und Mangan(II)- oder dergleichen Reduktionsmittel auf.

[0006] Aus der DE 201 19 021 U1 ist ein hydraulisches Bindemittel bekannt, das neben Zement als Hauptbestandteil Zusätze aus feuchtem Grünsalz (Eisen(II)sulfat) und inertem Trägermaterial aufweist, wobei die Körnung dieser Mischung so gewählt ist, dass der Siebrückstand auf einem 0,2 mm Sieb kleiner oder gleich 30 ist. Diese feine Körnung ermöglicht eine sehr präzise Dosierung. Nachteilig ist jedoch, dass das Eisen(II)sulfat feucht sein muss, da es im trockenen Zustand durch Oxidation mit der Luft an Wirksamkeit verliert.

Aufgabenstellung

[0007] Aufgabe der Erfindung ist, die Nebenwirkungen der die Chrom(VI)-Ionen in Zementen reduzierenden Reduktionsmittel derart auszuschalten bzw. zumindest so zu unterdrücken, dass die Wirkung der üblicherweise verwendeten Zusatzmittel nicht gestört wird und die Wirkung der Reduktionsmittel voll erhalten bleibt.

[0008] Diese Aufgabe wird durch ein physiologisch wirksames Arbeitsschutzmittel in Form eines zumischbaren Zusatzmittels (Compound) gelöst, das ein Reduktionsmittel und ein hydraulisches Feinstbindemittel und/oder ein mit den üblichen Zusatzmitteln reagierendes latenthyaualisches Hüttensandfeinstmehl enthält. Dieses vorzugsweise trockene pulverförmige Zusatzmittel wird einem Chrom(VI)-Verbindungen enthaltenden Zement normaler Feinheit (Normalzement) vorzugsweise nach der Mahlung zugesetzt, oder z.B. als Beipackmittel mitgeliefert oder z.B. einer Zementmischung beim Anmachen mit Wasser oder danach zugegeben.

[0009] Normalzemente im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen i.d.R. eine Feinheit bis 6.000 cm²/g gemessen nach Blaine auf.

[0010] Bevorzugt wird ein Zinn(II)-Salz.

[0011] In überraschender Weise kompensieren das hydraulische Feinstbindemittel und/oder das Hüttensandfeinstmehl bei Zutritt von Wasser die Nebenwirkungen des Reduktionsmittels insbesondere des Zinn(II)-Salzes, durch wahrscheinlich vorläufige, insoweit nicht störende Nebenreaktionen zwischen den sehr feinteiligen und damit sehr reaktiven Reaktionspartnern des Feinstbindemittels, das vorzugsweise ein Portlandfeinstzement ist, und/oder des Hüttensandfeinstmehls und dem insbesondere Zinn(II)-Salz, so dass das Zinn(II)-Salz bezüglich der Nebenwirkungen im Normalzement abgeblockt bzw. abgepuffert ist.

[0012] Die Feinheit des Feinstbindemittels und des Hüttensandfeinstmehls sollte zweckmäßigerweise über 8.000 cm²/g, insbesondere zwischen 10.000 cm²/g und 18.000 cm²/g, liegen.

[0013] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Zusatzmittel in Mengen von 0,1 bis 1,0 Masse-%, insbesondere von 0,2 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf den Normalzement, zugesetzt.

[0014] Das erfindungsgemäße Zusatzmittel kann zweckmäßigerweise in geringen Mengen auch einen Sulfaträger, z.B. in Form einer Gipsphase wie Dihydrat, Halbydrat oder Anhydrit enthalten, wodurch die Effektivität der Unterdrückung der Nebenwirkungen verstärkt wird.

[0015] Bevorzugt werden folgende Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Zusatzmittels:

8 - 12, insb. 9 - 11 M% Reduktionsmittel,
insb. Sn(II)-Salz,
88 - 92, insb. 89 - 91 M% Feinstanteil,
vorzugsw. Portlandfeinstzement.

[0016] Des Weiteren sind die folgenden Zusammensetzungen besonders effektiv:

7 - 12, insb. 8 - 11 M% Reduktionsmittel,
insb. Sn(II)-Salz,
85 - 87, insb. 85 - 87 M% Feinstzement,
insb. Portlandfeinstzement,
3 - 6, insb. 4 - 5 M% Gipsphase.

[0017] Bevorzugt werden auch die folgenden Zusammensetzungen:

7 - 12 M% Reduktionsmittel, insb. Sn(II)-Salz,
10 - 12 M% Portlandfeinstzement,
75 - 77 M% Hüttensandfeinstmehl,
3 - 4 M% Gipsphase.

[0018] Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird anstelle des hydraulischen Feinstbindemittels oder in Kombination damit Klinkerfeinstmehl, das ist ein ohne weiteres gemahlenes und gesichtetes sulfatträgerfreies Klinkerfeinstmehl, insbesondere ein Portlandzementklinkerfeinstmehl, verwendet.

[0019] Das Zinn(II)-Salz kann Zinn(II)-Sulfat und/oder Zinn(II)-Chlorid sein. Bevorzugt wird Zinn(II)-Sulfat.

[0020] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, ein Klinkerfeinstmehl oder Feinstbindemittel mit einem erhöhten C₃A-Gehalt von z.B. über 9, insbesondere über 12 Masse-% C₃A zu verwenden, weil C₃A sehr schnell ablaufende Anfangsreaktionen nach Art eines sog. Löffelbinders gewährleistet.

[0021] Besonders vorteilhaft ist, wenn die C₃A-Komponente in der rhombischen K-haltigen Modifikation vorliegt.

[0022] Mit dem erfindungsgemäßen Arbeitsschutzmittel gelingt es, die negativen Chromatwirkungen in Zementen kontrolliert gezielt zu kompensieren und zu gewährleisten, dass der Chromat(VI)-Ionen-Gehalt eines Zements tatsächlich immer unter, sogar weit unter den vorgeschriebenen Wert gedrückt werden kann. Das erfindungsgemäße Arbeitsschutzmittel weist in jedem Fall soviel von der reaktiven Feinstkomponente auf, dass das Reduktionsmittel, trotz homogener Verteilung des Arbeitsschutzmittels im Normalzement, immer ausreichende Mengen der Feinstkomponente zur Kompensation der Nebenwirkungen vorfindet. Insofern ist die Menge der Feinstkomponente nicht abgestellt auf die Reaktionskomponente des Reduktionsmittels, sondern auf eine Menge, die sicherstellt, dass dem Reduktionsmittel die Feinstkomponente zur Kompensation insbesondere der verzögernden Wirkung in der Zementmischung zur Verfügung steht. Besonders vorteilhaft ist, dass nach der Erfindung eine Feinstkomponente verwendet wird, die artgleich zum Normalzement ist.

Patentansprüche

1. Zusatzmittel für Normalzement oder diesen enthalten der Mörtel, Betone oder Suspensionen enthaltend ein Mittel zur Reduzierung von VI-wertigen Chromverbindungen in Zementen und ein hydraulisches Feinstbindemittel und/oder latenthyadraulisches Hüttensandfeinstmehl.

2. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ein Zinn(II)-Salz ist.

3. Zusatzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Zinn(II)-Sulfat ist.

4. Zusatzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Zinn(II)-Sulfat und/oder Zinn(II)-Chlorid ist.

5. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Gipsphase zugesetzt enthält.
6. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinstkomponente mit einer Feinheit über 8.000 cm²/g nach Blaine, insbesondere mit einer Feinheit zwischen 10.000 und 18.000 cm²/g, vorliegt.
7. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinstkomponente ein Portlandfeinstzement ist.
8. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es pelletiert ist.
9. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es wie folgt zusammengesetzt ist:
8–12 M% Reduktionsmittel,
88–92 M% Feinstanteil.
10. Zusatzmittel nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass 9–11 M% Reduktionsmittel sowie 89–91 M% Feinstanteil enthalten sind.
11. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es wie folgt zusammengesetzt ist:
7–12 M% Reduktionsmittel,
85–87 M% Feinstzement,
3–6 M% Gipsphase.
12. Zusatzmittel nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass 8–11 M% Reduktionsmittel, 85–87 M% Feinstzement sowie 4–5 M% Gipsphase enthalten sind.
13. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es wie folgt zusammengesetzt ist:
- 7 - 12 M% Reduktionsmittel,
10 - 12 M% Portlandfeinstzement,
75 - 77 M% Hüttensandfeinstmehl,
3 - 4 M% Gipsphase.
14. Zusatzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das hydraulische Feinstbindemittel einen erhöhten C₃A-Gehalt von über 9 M% bezogen auf das Feinstbindemittel aufweist.
15. Zusatzmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass C₃A in Form der rhombischen K-haltigen Modifikation vorliegt.
16. Verwendung eines Zusatzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, zur Verhinderung der schädlichen Wirkung der VI-wertigen Chromverbindungen in Zementen unter Minderung oder Verhinderung schädlicher Nebenwirkungen durch das im Zusatzmittel enthaltene Reduktionsmittel auf die Wirkung anderer üblicher Zusatzmittel.
17. Verwendung nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass es dem Anmachwasser für Normalzement enthaltende Frischmörtel oder Frischbetone oder Zementsuspensionen zugesetzt wird.
18. Verwendung nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass es einer trockenen, Normalzement enthaltenden Mörtel- oder Beton- oder Suspensionsmischung vor der Wasserzugabe zugesetzt wird.
19. Verwendung nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass es einer Normalzement enthaltenden Mörtel- oder Beton- oder Suspensionsmischung nach der Wasserzugabe zugesetzt wird.

20. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel in Mengen von 0,1 bis 1 M%, insbesondere von 0,3 bis 0,8 M%, bezogen auf den Normalzement, zugesetzt wird.

21. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel auf eine bestimmte Normalzementmenge abgepackt als Beipackung verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen