

(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  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018380 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 28/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009256

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. August 2003 (21.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 38 789.3 23. August 2002 (23.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Giuliani Str. 2, 67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUNKENHEIMER, Rudolf [DE/DE]; Binger Str. 12, 55263 Wackenheim (DE). DÖRRER, Hubert [DE/DE]; Jäger Str. 22, 67117 Limburgerhof (DE). STEIN, Jochen [DE/DE]; Schiessgartenweg 7a, 67227 Frankenthal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUSPENSIONS

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to suspensions, to the production of said suspensions, and to the use thereof for accelerating the setting and hardening of cement and mixtures containing the same. According to the invention, said suspensions consist of aluminium sulphate in a quantity of more than 8 wt. % as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferably between 10 and 12 wt. %, and of suspended bentonite in a quantity of between 1 and 7 wt. %. Said suspensions can especially be used as economical and ecological alternatives in the field of wet spraying. The inventive suspensions are free of COD and alkali.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Suspensionen, deren Herstellung und Verwendung zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltende Gemischen. Erfindungsgemäss bestehen diese Suspensionen aus Aluminiumsulfat in einer Menge von grösser als 8 Gew. % als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bevorzugt 10 bis 12 Gew. %, und aus suspendiertem Bentonit in einer Menge von 1 bis 7 Gew. %. Die Suspensionen sind besonders für die Anwendung auf dem Gebiet des Nassspritzverfahrens als ökonomische und umweltfreundliche Alternative einsetzbar. Die Suspensionen sind CSB-frei und alkali-frei.



WO 2004/018380 A2

## SUSPENSIONEN

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Suspensionen, deren Herstellung und Verwendung zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltenden Gemische.

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.

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

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.

Der Markt bietet entsprechende Alternativen an, die im wesentlichen auf Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxysulfaten (basische Aluminiumsulfate) basieren.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wären große Mengen an der Aluminiumsulfatlösung notwendig, um die oben erwähnten Anforderungen eines Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zu gewährleisten.

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.

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.

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 homogenen Verteilung und schnelleren Freigabe der Wirksubstanz den Pulvern vorzuziehen sind.

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.

In EP 0 858 981 A1 wird ein Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger, enthaltend Aluminiumsalz, vorzugsweise  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deutlich unter 8 Gew. %, so dass relativ große Mengen an der beschleunigenden Lösung notwendig sind, was sich negativ auf das Wasser/Zement Verhältnis auswirkt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, dem Markt einen 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.

Die Aufgabe konnte überraschend durch die Bereitstellung von Suspensionen gelöst werden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Aluminiumsulfat in Mengen von über 8 Gew.-% als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und suspendierten oder dispergierten Bentonit in Mengen von 1 bis 7 Gew.-% enthalten. Im Gegensatz zu den oben zitierten Produkten nach dem Stand der Technik enthalten diese Suspensionen weder Alkanolamine noch amorphe Kieselsäure, noch organische Thixotropiermittel.

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.

Die Suspensionen werden durch ein Verfahren hergestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Aluminiumsulfat, das zum Teil in fester Form vorliegt, in Gegenwart von Bentonit in Wasser bei erhöhten Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen bis  $100^\circ\text{C}$ , verrührt wird, so dass eine Suspension entsteht.

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  $y > 1,5$  und  $x = 6 - 2y$ , zu verstehen.

Das Aluminiumsulfat wird in einer Menge von über 8 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 12 Gew.-%, bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verwendet.

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.

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.

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.

In einer bevorzugten Form wird die Suspension so hergestellt, dass eine Aluminiumsulfatlösung mit einem Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

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.

Das Endprodukt hat einen Aluminiumsulfatgehalt, ausgedrückt als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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.)

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.

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

## **Herstellung**

### Beispiel 1:

In einen 1,2 l Doppelmantelreaktor mit Rührer wurden 535,5 g Wasser vorgelegt und 60g Bentonit eingerührt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 904,5 g festes Aluminiumsulfat mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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.

### Beispiel 2:

In einen 200 l Reaktor mit Zahnscheibe wurden 134,4 kg Aluminiumsulfatlösung mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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:**

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**

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

Als Vergleich diente eine handelsübliche Suspension (Meyco SA 160, MBT – Schweiz) mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 10,3 Gew.-% und einem CSB-Gehalt von 99 g/kg.

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

### **Vergleichsbeispiele**

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.

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.

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.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden verwendet:

1. Handelsübliche, gesättigte Aluminiumsulfatlösung mit 8 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und 21,1 Gew.-% Sulfatgehalt
2. Sipernat 570 (Degussa) als amorphe Kieselsäure
3. Ca/Na-Bentonit

#### **Vergleichsbeispiel 1:**

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:**

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:**

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**

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

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

### **Festigkeiten**

Die Festigkeiten wurden in Anlehnung an DIN 1164, Teil7 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/m<sup>3</sup>
- Beschleuniger: 8% bzgl. Zement

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

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

Als Vergleich diente eine handelsübliche Suspension (Meyco SA 160, MBT – Schweiz) mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 10,3 Gew.-% und einem CSB-Gehalt von 99 g/kg.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, ist die Wirkung der erfindungsgemäßen Suspensionen vergleichbar mit der CSB-belasteten handelsüblichen Suspension.

### Patentansprüche

1. Suspensionen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumsulfat in Mengen von über 8 Gew.-% als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dispergierten Bentonit in Mengen von 1 bis 7 Gew.-% enthalten.
2. Suspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumsulfat in Mengen von 10 bis 12 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als und dispergierten Bentonit in Mengen von 2 bis 6 Gew.-% enthalten.
3. Verfahren zur Herstellung von Suspensionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumsulfat in Gegenwart von Bentonit in Wasser bei erhöhten Temperaturen, bevorzugt bei Temperaturen bis  $100^\circ\text{C}$ , verrührt wird, so dass eine homogene Suspension entsteht.
4. Verfahren zur Herstellung von Suspensionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Bentonit in einer Aluminiumsulfatlösung suspendiert wird und in einem zweiten Schritt festes Aluminiumsulfat in dieser Suspension bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bis  $100^\circ\text{C}$ , homogen suspendiert wird.
5. Verwendung der Suspensionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von Zement und diesen enthaltende Gemische.