

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1694/94

(51) Int.Cl.⁶ : **C04B 24/04**
C07C 51/31

(22) Anmeldetag: 5. 9.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1996

(45) Ausgabetag: 25.10.1996

(56) Entgegenhaltungen:

AT E 67501T FR 2688780A DE 2705340A1

(73) Patentinhaber:

RAIFFEISEN-BIOFORSCHUNG GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1020 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ABBINDEREGLERN FÜR HYDRAULISCHE BINDEMITTEL, NACH DIESEM VERFAHREN HERGESTELLTE ABBINDEREGLER UND IHRE VERWENDUNG

(57) Durch ein neues Verfahren zur Oxidation von Kohlenhydraten oder Kohlenhydratderivaten, bei welchem diese mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen katalytisch oxidiert werden und ein Volumenstrom der so gebildeten Produkte einer Elektrodialyse zur Abtrennung der gebildeten Carbon-säuren zugeführt wird, werden Abbinderegler für hydraulische Bindemittel hergestellt. Diese können durch Auswahl der Ausgangsverbindungen und der Reaktionsbedingungen in ihren Eigenschaften der Abbindeverzögerung und Verflüssigung den jeweiligen Anforderungen gezielt angepaßt werden.

AT 401 647 B

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Abbinde-reglern für hydraulische Bindemittel auf der Basis von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuresalzen von Kohlenhydraten oder Kohlenhydratderivaten, bei welchem eine katalytische Oxidation der Kohlenhydrate oder Kohlenhydratderivate in gelöster Form mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen erfolgt.

5 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die nach diesem Verfahren hergestellten Abbinde-regler und ihre Verwendung sowie abbinde-regulierende Zusatzmittel und Vormischungen der Abbinde-regler mit hydraulischen Bindemitteln.

Unter den hier verwendbaren Kohlenhydratderivaten versteht man in erster Linie Alkylether und -ester derselben, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Gegebenenfalls
10 können die Alkylgruppen ihrerseits auch, z.B. durch Hydroxygruppen, substituiert sein.

Unter hydraulischen Bindemitteln werden im vorliegenden Fall anorganische Zemente verschiedenster Art sowie Gips verstanden. Gips-basierte Bindemittel enthalten häufig geringe Anteile an Kalk. In seltenen Fällen kann auch Kalk allein als hydraulisches Bindemittel eingesetzt werden.

Es ist seit langem Stand der Technik, zu hydraulischen Bindemitteln Abbinde-regler, nämlich Abbinde-verzögerer oder Abbindebeschleuniger, zuzusetzen. Diese sind in der Regel notwendig und erwünscht, um den Abbindeverlauf der hydraulischen Bindemittel an die jeweiligen Verarbeitungsbedingungen anzupassen. Grundsätzlich werden die Verarbeitungsbedingungen durch die Art des Bindemittels sowie durch den Anwendungszweck bestimmt.

Häufig tritt gleichzeitig mit einer erwünschten Abbindeverzögerung auch eine Verflüssigungswirkung
20 auf. Durch diese Tatsache wird die Verwendung mancher Substanzen als Verzögerungsmittel stark beeinträchtigt.

Sehr gute Verzögerer haben die Eigenschaft, nach dem Ablauf des Verzögerungszeitraums zusätzlich als Beschleuniger zu wirken. Damit werden die geforderten Endfestigkeiten und Druckfestigkeiten schneller erreicht. Die weitere Bearbeitung kann daher früher erfolgen, woraus ein beträchtlicher Zeitgewinn in der
25 Anwendung resultiert.

Neben Verzögerern und Beschleunigern zählen auch Wasserretentionsmittel, Verdicker, Verflüssiger, Luftporenbildner, Netzmittel, Dispergiermittel, u.a.m. zu den bekannten Zusätzen für hydraulische Bindemittel.

Chloridsalze, insbesondere Kalziumchlorid, sind ein häufig verwendeter Zusatz zu hydraulischen Bindemitteln, der jedoch durch die nachteilige Korrosionswirkung der Chloride unerwünscht bzw. bereits weitgehend verboten ist.

In der Gruppe der Verflüssiger, Verzögerer und Beschleuniger ist der Einsatz von Sacchariden und Polysacchariden, wie z.B. von Saccharose, Glucose, Fructose, Stärke, Dextrinen usw., schon lange bekannt. Ebenfalls und in großen Mengen werden Hydroxycarbonsäuren und Polyhydroxycarbonsäuren, wie Glucon-,
35 Glucuron-, Adipin-, Zitronen-, Itacon-, Milch-, Wein-, Malon-, Fumarsäure und deren Salze sowie anorganische Phosphorverbindungen, wie Ortho-, Meta-, Pyro- oder Polyphosphate eingesetzt.

Saccharose, Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure stellen derzeit die am häufigsten verwendeten Abbindeverzögerer dar. Besonders der Einsatz von Saccharose ist jedoch sehr bedenklich, da es in Abhängigkeit vom jeweiligen Bindemittelsystem bzw. von Zementart und Zementbrand sehr leicht zu einer
40 Überdosierung kommen kann. Eine Überdosierung von Saccharose kann aber zu so starken Störungen des Hydratationsverhaltens des hydraulischen Bindemittels führen, daß entweder überhaupt keine oder zu geringe und unregelmäßige Endfestigkeiten und Endhärten auftreten. Auch wirkt die Saccharose als starker Verflüssiger, wobei gerade diese Wirkung oft nicht gewünscht wird. Der geringe Preis stimuliert aber nach wie vor zum Einsatz der Saccharose in Anwendungsgebieten, wo die Nachteile in Kauf genommen werden.
45 In manchen Ländern ist Saccharose als Abbindeverzögerer auf Grund der genannten Problematik gar nicht zugelassen.

Der Einsatz von Weinsäure oder deren Salzen, die gute Verzögerungseigenschaften in den hydraulischen Bindemitteln zeigen, ist auf Grund des hohen Preises, der noch dazu starken Schwankungen unterliegt, oftmals nicht gerechtfertigt. Die verflüssigenden Eigenschaften sind nicht sehr ausgeprägt und
50 können auch durch Modifikation des Weinsäuremoleküls nicht gesteuert werden.

Zitronensäure hat eine sehr gute Wirkung hinsichtlich der Abbindeverzögerung von hydraulischen Bindemitteln. Infolge ihres relativ niedrigen Preises im Vergleich zur Weinsäure wird sie immer häufiger eingesetzt. Es besteht jedoch auch hier die Gefahr der Überdosierung und damit das Problem der völligen Abbindeverhinderung.

55 In der Veröffentlichung CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Bd. 6, S. 455-460, 1976, Pergamon Press, Inc., ist die Wirkung von Gluconaten auf die Zementabbindeung ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Gluconsäure sind jedoch bisher nur relativ aufwendige Verfahren bekannt, die den großzügigen Einsatz von Gluconsäure in wirtschaftlicher Hinsicht unrentabel machen.

Aus der DE-OS 26 30 799, veröffentlicht am 3. Februar 1977, ist ein Zusatzmittel für Mörtel und Beton bekannt, das carboxylgruppenhaltige Polysaccharide mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000 und einem Carboxylgruppenanteil von 2,5 bis 25,0 Gew.-% enthält.

Es wird angegeben, daß diese carboxylgruppenhaltigen Polysaccharide durch oxidativen Abbau von höhermolekularen Polysacchariden oder durch hydrolytischen Abbau von höhermolekularen carboxylgruppenhaltigen Polysacchariden hergestellt werden und daß diese Abbaumethoden dem Fachmann hinlänglich bekannt seien.

Hinsichtlich der Oxidation von Kohlenhydraten sind mehrere Verfahren bekannt.

So ist z.B. in der AT-E-67 501 ein Verfahren beschrieben, bei dem Di- bis Polysaccharide mit endständiger reduzierender Aldosefunktion mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Gases in Gegenwart eines Katalysators zu Polyhydroxycarbonsäuren oxidiert werden. Es handelt sich um ein klassisches Batch-Verfahren, welches auf den Einsatz reduzierender Kohlenhydrate begrenzt ist und Produktmischungen liefert, die noch mit den Ausgangsverbindungen verunreinigt sind. Ein quantitativer Umsatz der Ausgangsverbindungen ist nicht möglich, sodaß aufwendige Reinigungsverfahren zur Isolierung der gewünschten Produkte angeschlossen werden müssen.

In der FR-A-2 688 780 ist ein herkömmliches naßchemisches Verfahren zur Oxidation ebenfalls von nur reduzierenden Kohlenhydraten in einem Batch-Prozeß mit Wasserstoffperoxid und einer Halogenverbindung, wie Brom oder Bromwasserstoffsäure, beschrieben.

Dieses Verfahren hat den bekannten Nachteil, daß die in der Reaktionsmasse verbleibenden Halogenverbindungen entfernt werden müssen und das Produktgemisch wieder einer aufwendigen Reinigung unterzogen werden muß.

Das aus der DE-A-2 705 340 bekannte Verfahren dient zur Oxidation von Monosacchariden mit sauerstoffhaltigem Gas und betrifft die Herstellung eines speziellen Katalysators dafür.

Diese und alle anderen bisher bekannten ähnlichen Oxidationsverfahren sind jedoch einerseits zu aufwendig und andererseits nicht exakt steuerbar, um qualitativ gleichbleibende und an ihren Verwendungszweck angepaßte Endprodukte zu liefern. Daher konnten sich Produkte aus diesen Verfahren nur in sehr beschränktem Maße durchsetzen.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Abbindereglern für hydraulische Bindemittel, deren Wirkung gleichmäßig und verlässlich und deren großtechnische Herstellung wirtschaftlich vertretbar ist.

Im Zuge der Erforschung der Oxidationsbedingungen von Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen wurden die verschiedensten biochemischen und katalytischen Oxidationsverfahren geprüft und untersucht.

Die biochemischen Verfahren haben den Nachteil der Aufzucht und Pflege von Mikroorganismen bzw. der Herstellung von Biokatalysatoren, was oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei den Produktionsverfahren handelt es sich meistens um Fermentationen, sodaß der Einsatz von Nährsalzen zu großen Salzfrachten führt. Die notwendige sterile Arbeitsweise stellt eine weitere Belastung des Verfahrens dar.

Bei den heterogen katalytischen Verfahren werden in der Regel Edelmetalle der 8. Nebengruppe auf entsprechenden Trägermaterialien eingesetzt. Es wird häufig eine stark abnehmende Selektivität der Reaktion sowie eine schnelle Desaktivierung des Katalysators beobachtet.

Versuche, Saccharose selektiv an nur einer primären OH-Gruppe zu oxidieren, führten bisher mit den herkömmlichen Technologien nicht zum Ziel. Es treten neben den drei möglichen, durch Oxidation der primären OH-Gruppen erhältlichen Monocarbonsäuren ebenfalls die Di- und Tricarbonsäuren als Verbindungen im Produktgemisch auf. Außerdem werden bei den beschriebenen Verfahrensvarianten eine Reihe von nicht näher spezifizierten Spaltprodukten gebildet, die zu erheblichen Ausbeuteverlusten führen und die Selektivität der Reaktion hinsichtlich der Bildung von Monocarbonsäuren erheblich mindern.

Es wurde nun ein neues Oxidationsverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Oxidationsprodukte in reproduzierbarer Weise hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus reinen einheitlichen Monocarbonsäuren oder aus unterschiedlichen Carbonsäuren zu steuern. Dieses Verfahren wird erfindungsgemäß zur Herstellung von Abbindeverzögerern für hydraulische Bindemittel verwendet.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß reduzierende und/oder nicht reduzierende Kohlenhydrate oder Kohlenhydratderivate oxidiert werden und daß ein Volumenstrom der so gebildeten Produkte einer Elektrodialyse zur Abtrennung der Carbonsäuren zugeführt wird, worauf das Dialysat im Hinblick auf die Verwendung der Carbonsäuren als Abbinderegler aufgearbeitet wird.

Unter Aufarbeitung des Dialysats im Hinblick auf die Verwendung als Abbinderegler soll verstanden werden, daß je nach Wunsch einerseits die gebildeten Carbonsäuren in freier Form oder in Form von Salzen gewonnen werden können, und daß andererseits die Säuren oder ihre Salze aus dem Dialysat

entweder als Feststoffe isoliert oder aber in Form von Lösungen gewonnen werden können. Häufig ist nämlich der Einsatz flüssiger Produkte in der Bauindustrie erwünscht, da eine bessere Vermischbarkeit mit der Masse aus Bindemittel und Zuschlagstoffen gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert in vorherbestimbarer Weise einheitliche Produkte in einer ausgezeichneten Raum-Zeit-Ausbeute. Es können dabei erstmals praktisch ausschließlich Monoxy-Verbindungen erhalten werden. Die Zusammensetzung hinsichtlich der Art der gewonnenen Carbonsäuren ist durch die Verfahrensbedingungen im Hinblick auf den Verwendungszweck als Abbinderegler programmierbar.

Die gewonnenen Carbonsäuren bzw. ihre Salze sind gute Abbindeverzögerer, die allein oder in Kombination mit anderen bekannten Zusätzen zur Regelung der Verarbeitungsbedingungen von hydraulischen Bindemitteln bestens geeignet sind.

Bei entsprechender Auswahl der Ausgangssubstanzen und der Anknüpfungsstelle der Carboxylgruppe kann in den hergestellten Endprodukten eine Betonung entweder der Verzögerungs- oder der Verflüssigungswirkung erreicht werden.

Die selektive Substitution durch die Carbonsäuregruppe führt zu einer Steuerung der abbinderegulierenden Wirkung der erhaltenen Endprodukte, indem Komplexbindungskoordinationsstellen in dieselben so eingeführt werden, daß entweder bi-, tetra- oder octadentale oder auch gemischt dentale Ligandenpositionen im Molekül resultieren.

Die Bildung von Salzen, meist Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen, der erfindungsgemäß hergestellten Monocarbonsäuren liefert eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der abbinderegulierenden Wirkung derselben.

Somit können in den erfindungsgemäß hergestellten Substanzen Verzögerer-, Beschleuniger- und Verflüssigungseffekte sehr genau dosiert und auf das jeweilige Bindemittelsystem abgestimmt und übertragen werden.

Es ist sogar möglich, durch geeignete Kombination von Carbonsäuren mit ihren Salzen nach abgeschlossener Verzögerung eine zusätzliche Beschleunigungswirkung genau einzustellen.

Im Unterschied zu dem häufig und in großen Mengen eingesetzten Kalziumchlorid führen die erfindungsgemäß hergestellten Substanzen keine Chloridionen in das hydraulische Bindemittelsystem ein und führen deshalb zu keinen Korrosionserscheinungen an Eisen- und Stahlarmierungen, wie das von chloridhaltigen Beschleunigern bekannt ist.

Im Folgenden werden die Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens näher dargelegt:

Die Oxidationslösung wird bevorzugt über einen feststehenden Katalysator geleitet, sodaß eine kontinuierliche Verfahrensführung möglich wird. Anschließend werden die gebildeten Oxidationsprodukte ebenso kontinuierlich abgetrennt, wobei deutlich höhere Umsätze als bei den bisher beschriebenen Verfahren erzielt werden können. Die Selektivität, bezogen auf die Bildung von Monocarbonsäuren liegt bei über 95 %.

Andererseits kann aber die Oxidationsstufe auch in einem Slurry-Verfahren mit in einem Rührkessel suspendiertem Katalysator durchgeführt werden. In manchen Fällen kann dieses sogenannte Batch-Verfahren bevorzugt sein.

Zur besseren Steuerung des Verfahrens kann der von der Oxidationsstufe kommende Stoffmengenstrom vom Stoffmengenstrom der Elektrodialyse entkoppelt werden.

Bevorzugt wird die Ausgangssubstanz in wässriger oder wässrig-sek.-alkoholischer, insbesondere wässrigisopropanolischer Lösung oxidiert. Die Konzentration der Ausgangssubstanz in der Oxidationslösung liegt günstigerweise zwischen 0,1 Gew.-% und 60 Gew.-%.

Günstig ist es, den Stoffstrom vor dem Kontakt mit dem Katalysator mit Sauerstoff anzureichern, wobei insbesondere eine blasenfreie Anreicherung bevorzugt ist.

Als Katalysatoren werden in erster Linie Edelmetallkatalysatoren oder Mischmetallkatalysatoren verwendet, wobei insbesondere Edelmetalle der 8. Nebengruppe auf Trägern eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Platin-Katalysatoren mit Platingehalten zwischen 0,1 und 10 Gew.-% oder Pt/C-Pulverkatalysatoren mit Pt-Gehalten zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, aus denen der feinkernige Anteil abgetrennt wurde, verwendet.

Durch Einsatz eines $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators kann selektiv nur die 6-Position an nicht reduzierenden Glycopyranosyl-Einheiten oxidiert werden.

Gemäß einer besonders günstigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die nach der Elektrodialysestufe und dem Entzug der Carbonsäuren verbleibenden Lösungen wieder der Oxidationsstufe zugeführt. Dadurch kann ein kontinuierlicher Kreislauf des Verfahrens errichtet werden, bei dem eine besonders wirksame Aufarbeitung der Ausgangsstoffe erfolgen kann.

Als Ausgangssubstanzen können in erster Linie Monosaccharide, vorzugsweise Glucose, Fructose, Galactose oder Mischungen derselben, verwendet werden.

Aber auch Disaccharide, vorzugsweise Saccharose, Lactose, Maltose oder Isomaltose, sowie Trisaccharide, vorzugsweise Trihalulose, können als Ausgangssubstanzen eingesetzt werden.

5 Ebenso können auch Polysaccharide, vorzugsweise ein Stärkehydrolysat, ein hydriertes Kohlenhydrat, vorzugsweise ein Zuckeralkohol, insbesondere Sorbit, Mannit, Lactit, Xylit oder Isomalt, zur Oxidation herangezogen werden.

Der pH-Bereich, bei welchem Oxidation und Elektrodialyse vorgenommen werden, hängt davon ab, ob die freien Säuren oder deren Salze gewonnen werden sollen. Im sauren pH-Bereich wird zur Herstellung
10 der freien Säuren gearbeitet, im neutralen bis alkalischen pH-Bereich wird gearbeitet, wenn als Reaktionsprodukte Salze der gebildeten Säuren gewonnen werden sollen. Der pH-Wert im alkalischen Bereich wird vorzugsweise mit Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallbicarbonat oder Alkalilauge auf den gewünschten Wert eingestellt.

Bevorzugt wird bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 7,5 gearbeitet.

15 Die Temperatur bei der Oxidation liegt bevorzugt zwischen 0 °C und 80 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 60 °C.

Die auf diese Weise hergestellten Abbindeeregler stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Gewünschtenfalls kann ein solcher Abbindeeregler aus einem Gemisch von Kohlenhydrat-Monocarbonsäuren bestehen.

20 Es ist zum Beispiel bevorzugt, wenn der Abbindeeregler aus einem Gemisch von Glucuronsäure und Glucuronsäure, vorzugsweise mit weniger als 1 Gew.-% Glucuronsäure, bzw. deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen besteht.

Ebenso kann es günstig sein, wenn der Abbindeeregler aus einem Gemisch von Fructuronsäure und 2-Ketogluconsäure besteht.

25 Ein anderer guter Abbindeeregler besteht aus einem Gemisch der C6-, C1'- und C6'-Saccharose-Monocarbonsäure, vorzugsweise mit weniger als 10 Gew.-% C1'-Saccharose-Monocarbonsäure, bzw. deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen.

Außerdem kann der Abbindeeregler zusätzlich noch eine oder mehrere Kohlenhydrat-Dicarbonsäure(n) und gegebenenfalls eine oder mehrere Kohlenhydrat-Tricarbonsäure(n) enthalten.

30 Unter einem abbinderregulierenden Zusatzmittel soll hier ein Substanzgemisch verstanden werden, das zusätzlich zu einem erfindungsgemäßen Abbindeeregler noch weitere an sich bekannte Zusätze für ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise ein als Beschleuniger bekanntes anorganisches Salz, enthält.

Günstig ist es, die erfindungsgemäßen Abbindeeregler in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten hydraulischen Bindemittels, einzusetzen.
35

Häufig ist es günstig, eine Vormischung von hydraulischem Bindemittel und erfindungsgemäßem Abbindeeregler bzw. abbinderregulierendem Zusatzmittel zu erstellen. In diesem Fall sollte der Abbindeeregler in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten hydraulischen Bindemittels, in dieser Vormischung enthalten sein.

40 Im folgenden werden anhand von Zeichnungen bevorzugte Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens und dabei zugleich auch weitere günstige Verfahrensparameter näher erläutert.

Es zeigen Fig. 1 eine bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und Fig. 2 eine alternative Ausführungsform zu der Vorrichtung nach Fig. 2.

Die Figuren 3 bis 9 stellen die Abbindekurven bei Verwendung von Produkten nach den Beispielen 1
45 bis 7 dar.

Die schematische Darstellung in Fig. 1 zeigt ein Rührgefäß bzw. einen Behälter 10 mit einem Rührer 11 und einem Motor 12 für den Rührer 11. In den Behälter 10 wird bei 15 die Ausgangssubstanz eingeführt, bei 17 ist schematisch eine pH-Regelung vorgesehen, bei 18 werden Daten an einen Thermostat aus- und bei 19 von diesem eingegeben. Außerdem wird dem Behälter 10 bei 21 Luft (N₂/O₂) zugeführt.

50 Nach der Durchmischung im Rührgefäß wird über eine der mit P bezeichneten Pumpen das mit Sauerstoff angereicherte und durchgemischte pH-geregelte Substrat der Oxidationsstufe 30 zugeführt. Diese enthält einen Edelmetall- oder Mischmetallkatalysator, im vorliegenden Fall einen Pt/C-Trägerkontakt. In der Oxidationsstufe 30 findet eine kontinuierliche Oxidation des Ausgangsstoffes statt; er wird danach über die nächste der mit P bezeichneten Pumpen zu einer Elektrodialysestufe 40 geführt. Diese, ein ED-Sack bzw. eine Elektrodialysezelle, ist ebenfalls nur schematisch dargestellt. In ihr wird kontinuierlich aus
55 der teilweise oxidierten Mischung die Monocarbonsäure abgeführt und zwar über den mit 41 bezeichneten Weg, in dem sich auch eine Leitfähigkeitsmeßzelle 42 befindet, die zusätzlich mit "L" bezeichnet ist.

Die nicht monooxydierten Kohlenhydrate etc. werden dagegen über den Weg 43 wieder in den Behälter 10 zur weiteren Verarbeitung zurückgeführt, da sie chemisch ohnehin im wesentlichen der Ausgangssubstanz entsprechen.

Die Monocarbonsäuren werden nach Durchlaufen der Leitfähigkeitsmeßzelle 42 in einen Behälter 50 geführt und dort konzentriert. In dem Behälter 50 findet ständig eine bei 51 angedeutete pH-Messung statt. Dabei wird hier bei 52 das Produkt abgeführt, bei 53 wird über eine Pumpe P wiederum nicht ausgeschleustes Produkt in die Elektrodialysestufe zurückgeführt.

In Fig. 2 ist eine in fast allen Einzelheiten mit Fig. 1 übereinstimmende Darstellung angegeben. Zusätzlich ist jedoch noch eine Leitung 60, ein Kurzschlußweg zwischen dem Ausgang der Oxidationsstufe 30 und der Rückleitung 43 von der Elektrodialysestufe in den Behälter 10 vorgesehen.

Diese Leitung 60 ist hier rein schematisch gezeigt; sie kann zusätzliche Behälter, Meßstufen und -einrichtungen, Pumpen und Durchflußsteuerungselemente enthalten.

Die bereits erwähnten Pumpen P, die auch in der Ausführungsform nach Fig. 1 enthalten sind, sind allein oder mit diesen genannten Elementen in der Lage, von der Oxidationsstufe 30 in die Elektrodialysestufe 40 nur solche Stoffmengen zu überführen, die dort auch optimal verarbeitet werden können. Überschußmengen können über den Kurzschlußweg, die Leitung 60, zusammen mit den nicht monooxydierten Kohlenhydraten aus der Elektrodialysestufe 40 über den Weg 43 wieder in die Begasungsstufe bzw. den Behälter 10 zurückgeführt werden.

Zum Vergleich wurde auch ansatzweise gearbeitet, um zu ermitteln, ob die dabei erhaltenen Oxidationsprodukte als Abbinderegler gleichermaßen geeignet sind.

Aus den folgenden Beispielen ist ersichtlich, daß auf beide Verfahrensweisen zufriedenstellende Abbinderegler erhältlich sind.

Die Prüfung der abbinderegelnden Wirkung der Beispielssubstanzen erfolgte sowohl in Gips-basierten als auch in Zement-basierten hydraulischen Bindersystemen.

Als typischer Vertreter für Gips-basierte hydraulische Bindersysteme wurde standardisierter "Alkalischer Feinstuckgips" verwendet. Unter dieser Bezeichnung wird ein Gemenge von standardisiertem beta-Kalziumsulfat-Halbhydrat und 2% Kalziumhydroxid verstanden.

Als typischer Vertreter der Zement-basierten Bindersysteme wurde ein definierter Portlandzement Typ 275 eingesetzt.

Die Bestimmungsmethoden für den Versteifungsbeginn und das Versteifungsende der jeweiligen Testmischung in den jeweiligen hydraulischen Bindersystemen sind analog zu den einschlägigen Baunormen ÖNORM B 3321, Teil 1 und Teil 2, Abschnitt 2.8 und 2.9, Tauchkonus und Vicatnadel, ÖNORM B 3310, Abschnitt 6.5, im speziellen Abschnitt 6.5.2, Vicatnadel, oder DIN 1168, Teil 1 und Teil 2, Abschnitt 2.5, Tauchkonus.

Bei den Bestimmungen wurde im speziellen auf die Einhaltung der normgemäßen Konsistenz und des normgemäßen Wasser/Gips- oder Wasser/Zement-Verhältnisses geachtet, um zwischen abbinderegulierenden und verflüssigenden Wirkungen unterscheiden zu können.

Beispiel 1

Oxydierte Glucose als Abbinderegler

Oxidation in einer Vorrichtung nach Fig. 1/2

Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Sauerstoff
Temperatur	40 ° C
pH-Wert	6,8

Produktzusammensetzung: 93 % Gluconsäure-Na-Salz

1 % Glucuronsäure-Na-Salz

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,3 % auf Trockenputz

AT 401 647 B

5

10

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
73	5,3
77	8,0
94,1	18
110	23,8
150	34,0
170	36,1
185	37,4
190	37,9
195,4	38

Versteifungsbeginn: 94,1 min
Versteifungsende: 195,4 min

15

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 3 dargestellt.

Wirkung in Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02 % auf Zement
Versteifungsbeginn: 252,3 min
Versteifungsende: 270 min

20

Beispiel 2

25

Oxidierter Fruktose als Abbinderegler

Oxidation in einer Vorrichtung nach Fig. 1/2

Oxidationsbedingungen:

30

Oxidationsmittel:	Sauerstoff
Temperatur	40 °C
pH-Wert	6,8

35

Produktzusammensetzung: 34 % α -Keto-gluconsäure-Na-Salz
62 % Fructuronsäure-Na-Salz

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,15 % auf Trockenputz

40

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
54	7,7
67,2	18,0
71	19,1
87	26,9
105	35,8
120	36,2
134,4	38,0

45

50

Versteifungsbeginn: 67,2 min
Versteifungsende: 134,4 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 4 dargestellt.

55

Beispiel 3

Oxidierter Saccharose als Abbinderegler

Oxidation in einer Vorrichtung nach Fig. 1/2

AT 401 647 B

Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Sauerstoff
Temperatur	45 ° C
pH-Wert	6,8

Produktzusammensetzung: 29 % 1-O-(α -D-Glucopyranuronyl)- β -D-fructofuranose (C-6-Säure)
 8 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-1-carboxy-fructosid (C-1'-Säure)
 61 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-fructuronsäure (C-6'-Säure)

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,4 % auf Trockenputz

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
55,0	6,8
67,5	18,0
70,0	18,9
90,0	31,0
108,0	35,0
115,0	37,6
116,0	38,0
120,0	38,0
121,0	38,0

Versteifungsbeginn: 67,5 min

Versteifungsende: 121,0 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindeglers ist in Fig. 5 dargestellt.

Wirkung im Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02% auf Zement

Versteifungsbeginn: 276,0 min

Versteifungsende: 298,0 min

Beispiel 4

Oxidierter Saccharose als Abbindeglers

Batch-Versuch

Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Luft
Temperatur	35 ° C
pH-Wert	7,0

Produktzusammensetzung: 43 % 1-O-(α -D-Glucopyranuronyl)- β -D-fructofuranose (C-6-Säure)
 4 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-1-carboxy-fructosid (C-1'-Säure)
 46 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-fructuronsäure (C-6'-Säure)
 3 % Disäure
 1 % Trisäure

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,4 % auf Trockenputz

AT 401 647 B

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
79	6,3
97	18,0
100	19,1
135	31,6
155	36,1
155,2	38,0
160	38,9
165	39,3

Versteifungsbeginn: 97 min
Versteifungsende: 155,2 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 6 dargestellt.

Wirkung im Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02% auf Zement
Versteifungsbeginn: 261,40 min
Versteifungsende: 293,6 min

Beispiel 5

Oxydierte Saccharose als Abbinderegler

Oxidation in einer Vorrichtung analog Fig. 1 bzw. Fig. 2

Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Luft
Temperatur	35 ° C
pH-Wert	7,0

Produktzusammensetzung: 43 % 1-O-(α -D-Glucopyranuronyl)- β -D-fructofuranose (C-6-Säure)
5 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-1-carboxy-fructosid (C-1'-Säure)
46 % 1-O-(α -D-Glucopyranosyl)- β -D-fructuronsäure (C-6'-Säure)

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,4 % auf Trockenputz

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
70	6,3
84,0	18
100	25,3
115	32,1
125	34,6
130	33,6
135	35,3
138	35,2
164,6	38

Versteifungsbeginn: 84,0 min
Versteifungsende: 164,6 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 7 dargestellt.

Wirkung im Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02% auf Zement
Versteifungsbeginn: 262,5 min
Versteifungsende: 293,8 min

Beispiel 6

Oxidiertes Stärkehydrolysat DE = 31,4 als Abbinderegler Batch-Verfahren
Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Sauerstoff
Temperatur	60 ° C
pH-Wert	7,0

Produktzusammensetzung: Gluconsäure-Na-Salz
Glucuronsäure-Na-Salz
Maltobionsäure-Na-Salz

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,5 % auf Trockenputz

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
75	7,4
92,5	18,0
102	22,7
135	31,4
157	34,6
165	35,0
176	36,5
190	37,2
200	38,1
202,6	38,0

Versteifungsbeginn: 92,5 min

Versteifungsende: 202,6 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 8 dargestellt.

Wirkung im Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02% auf Zement

Versteifungsbeginn: 257,6 min

Versteifungsende: 285,2 min

Beispiel 7

Oxidiertes Stärkehydrolysat DE = 70,3 als Abbinderegler Batch-Verfahren
Oxidationsbedingungen:

Oxidationsmittel:	Sauerstoff
Temperatur	60 ° C
pH-Wert	7,0

Produktzusammensetzung: Gluconsäure-Na-Salz
Glucuronsäure-Na-Salz
Maltobionsäure-Na-Salz

Wirkung im alkalischen Feinstuckgips:

Einsatzmenge: 0,3 % auf Trockenputz

Abbindezeit [min]	Konsistenz [mm]
70	10,2
85,0	18,0
100	25,3
120	30,8
135	33,8
145	35,7
150	36,9
160	37,4
165	38,0
169,6	38,0

Versteifungsbeginn: 85,0 min

Versteifungsende: 169,6 min

Die Abbindekurve in alkalischem Feinstuckgips des in diesem Beispiel erhaltenen Abbindereglers ist in Fig. 9 dargestellt.

Wirkung im Portlandzement 275

Einsatzmenge: 0,02% auf Zement

Versteifungsbeginn: 269,6 min

Versteifungsende: 287,8 min

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Abbindereglern für hydraulische Bindemittel auf der Basis von Carbon-säuren bzw. Carbonsäuresalzen von Kohlenhydraten oder Kohlenhydratderivaten, bei welchem eine katalytische Oxidation der Kohlenhydrate oder Kohlenhydratderivate in gelöster Form mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß reduzierende und/oder nicht reduzierende Kohlenhydrate oder Kohlenhydratderivate oxidiert werden und daß ein Volumenstrom der so gebildeten Produkte einer Elektrodialyse zur Abtrennung der Carbonsäuren zugeführt wird, worauf das Dialysat im Hinblick auf die Verwendung der Carbonsäuren als Abbinderegler aufgearbeitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationslösung über einen feststehenden Katalysator geleitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsstufe im Slurryverfahren mit in einem Rührkessel suspendiertem Katalysator durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der von der Oxidationsstufe kommende Stoffmengenstrom vom Stoffmengenstrom der Elektrodialyse entkoppelt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangssubstanz in wässriger oder wässrig-sek.-alkoholischer, vorzugsweise wässrig-isopropanolischer Lösung oxidiert wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangssubstanz in der Oxidationslösung in einer Konzentration zwischen 0,1 und 60 Gew.-% gelöst wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stoffstrom vor dem Kontakt mit dem Katalysator mit Sauerstoff angereichert wird.
- Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stoffstrom blasenfrei mit Sauerstoff angereichert wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatoren Edelmetallkatalysatoren oder Mischmetallkatalysatoren verwendet werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatoren Edelmetalle der 8. Nebengruppe auf Trägern eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß Platin-Katalysatoren mit
5 Platingehalten zwischen 0,1 und 10 Gew.-% verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß Pt/C-Pulverkatalysatoren mit Pt-Gehalten zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, aus denen der feinkernige Anteil abgetrennt wurde, verwendet werden.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Einsatz eines Pt/Al₂O₃-Katalysators selektiv nur die 6-Position an nicht reduzierenden Glycopyranosyl-Einheiten oxidiert wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rückstand aus der
15 Elektrodialysestufe nach dem Entzug der Carbonsäuren wieder der Oxidationsstufe zugeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangssubstanz Monosaccharide, vorzugsweise Glucose, Fructose, Galactose oder Mischungen derselben, verwendet werden.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangssubstanz Disaccharide, vorzugsweise Saccharose, Lactose, Maltose oder Isomaltose, verwendet werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangssubstanz
25 Trisaccharide, vorzugsweise Trihalulose, verwendet werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangssubstanz Polysaccharide, vorzugsweise ein Stärkehydrolysat, verwendet werden.
- 30 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangssubstanz ein hydriertes Kohlenhydrat, vorzugsweise ein Zuckeralkohol, insbesondere Sorbit, Mannit, Lactit, Xylit oder Isomalt, verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Gewinnung der
35 freien Säuren bei einem sauren pH-Bereich gearbeitet wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Gewinnung von Carbonsäuresalzen im neutralen bis basischen pH-Bereich gearbeitet wird.
- 40 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 7,5 gearbeitet wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert mit Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallbicarbonat oder Alkalilauge eingestellt wird.
- 45 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur bei der Oxidation zwischen 0 °C und 80 °C, vorzugsweise zwischen 20 °C und 60 °C, liegt.
25. Abbinderegler für hydraulische Bindemittel, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche
50 1 bis 24.
26. Abbinderegler nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einem Gemisch von Kohlenhydrat-Monocarbonsäuren besteht.
- 55 27. Abbinderegler nach Anspruch 25 oder 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einem Gemisch von Gluconsäure und Glucuronsäure, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% Glucuronsäure, bzw. deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen besteht.

28. Abbinderegler nach Anspruch 25 oder 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einem Gemisch von Fructuronsäure und 2-Ketogluconsäure besteht.
29. Abbinderegler nach Anspruch 25 oder 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einem Gemisch der C6-, C1'- und C6'-Saccharose-Monocarbonsäure, vorzugsweise mit weniger als 10 Gew.-% C1'-Saccharose-Monocarbonsäure, bzw. deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen besteht.
30. Abbinderegler nach einem der Ansprüche 25 bis 29, **dadurch gekennzeichnet**, daß er zusätzlich eine oder mehrere Kohlenhydrat-Dicarbonsäure(n) und gegebenenfalls eine oder mehrere Kohlenhydrat-Tricarbonsäure(n) enthält.
31. Abbinderegulierendes Zusatzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus einem Abbinderegler nach einem der Ansprüche 25 bis 30 in Kombination mit einem an sich bekannten Zusatz für ein hydraulisches Bindemittel, vorzugsweise einem als Beschleuniger bekannten anorganischen Salz, besteht.
32. Verwendung von Abbindereglern nach einem der Ansprüche 25 bis 30 in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten hydraulischen Bindemittels.
33. Vormischung von hydraulischem Bindemittel und Abbinderegler nach einem der Ansprüche 25 bis 30 bzw. abbinderegulierendem Zusatzmittel nach Anspruch 31, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Abbinderegler von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten hydraulischen Bindemittels.

Hiezu 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

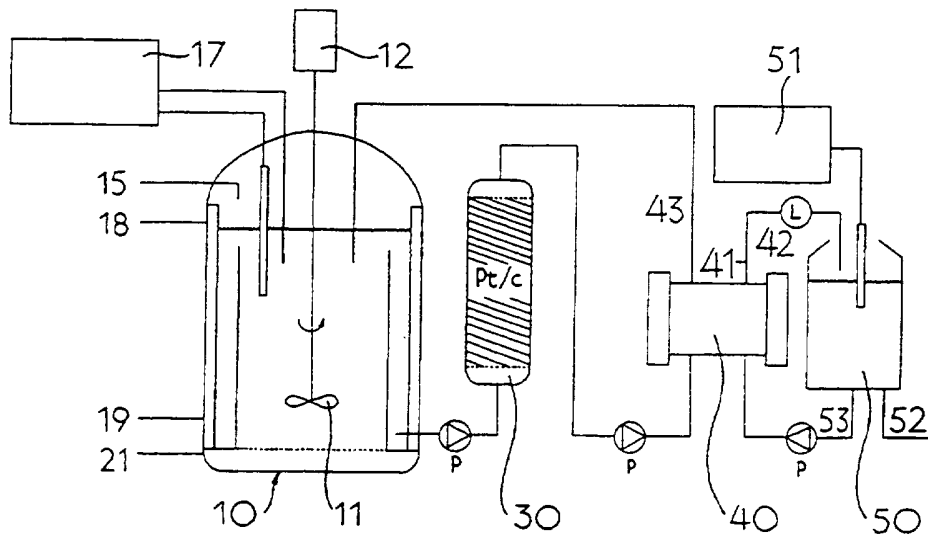


FIG. 2

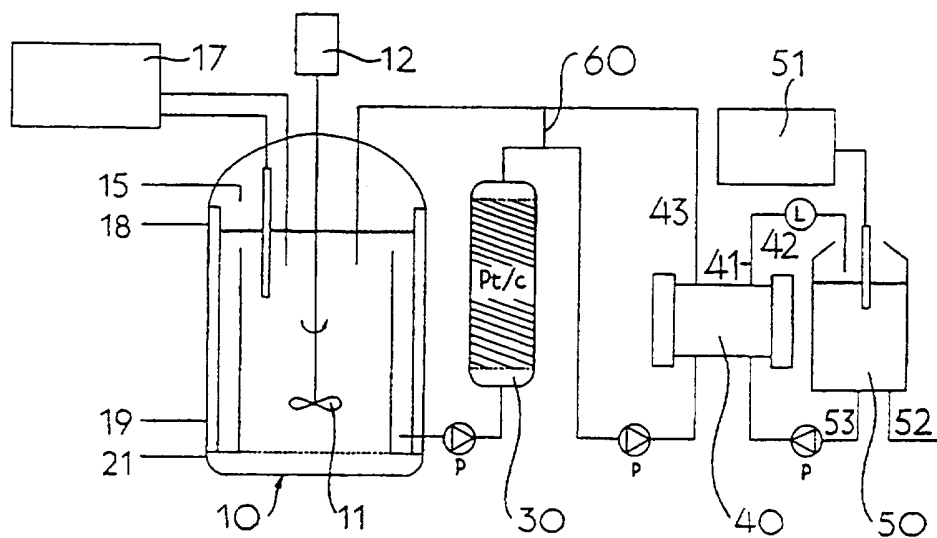


FIG. 3

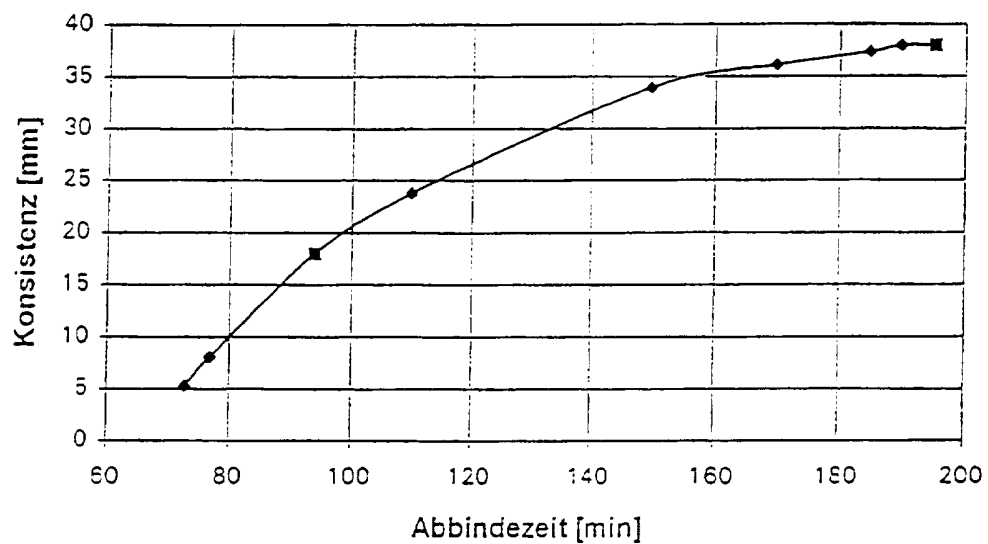


FIG. 4

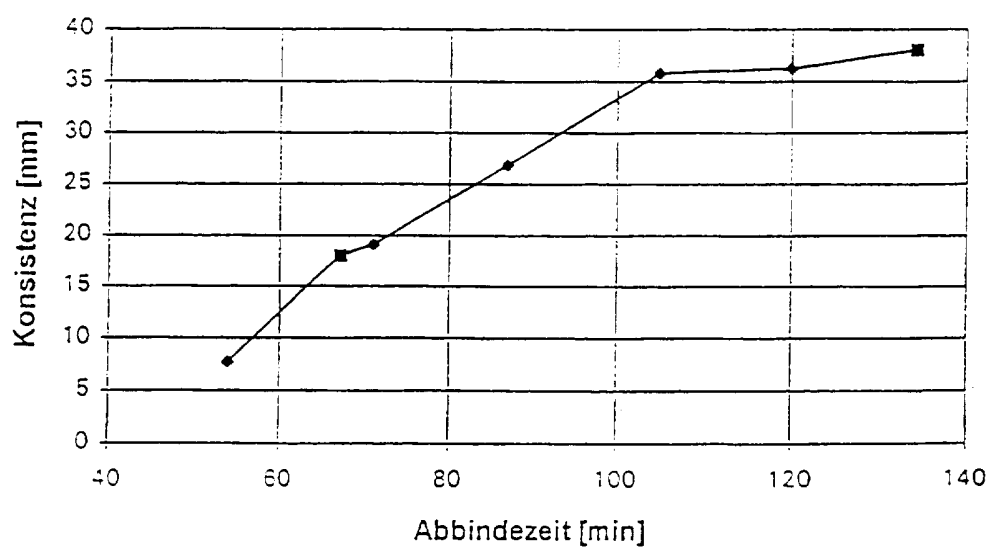


FIG. 5

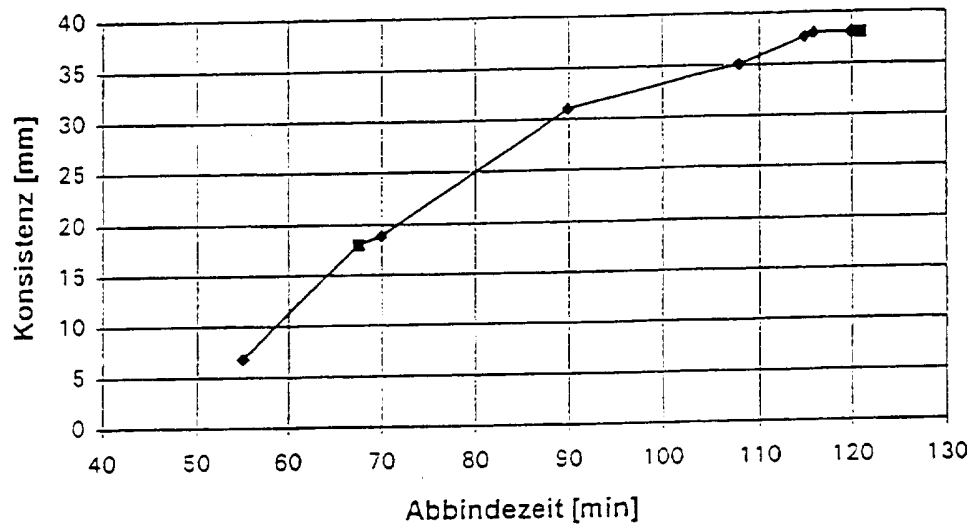


FIG. 6

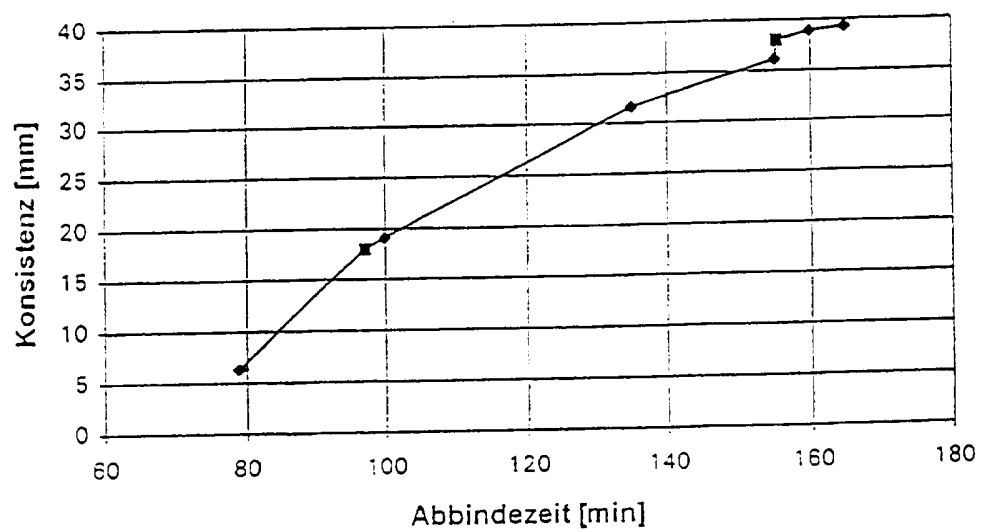


FIG.7

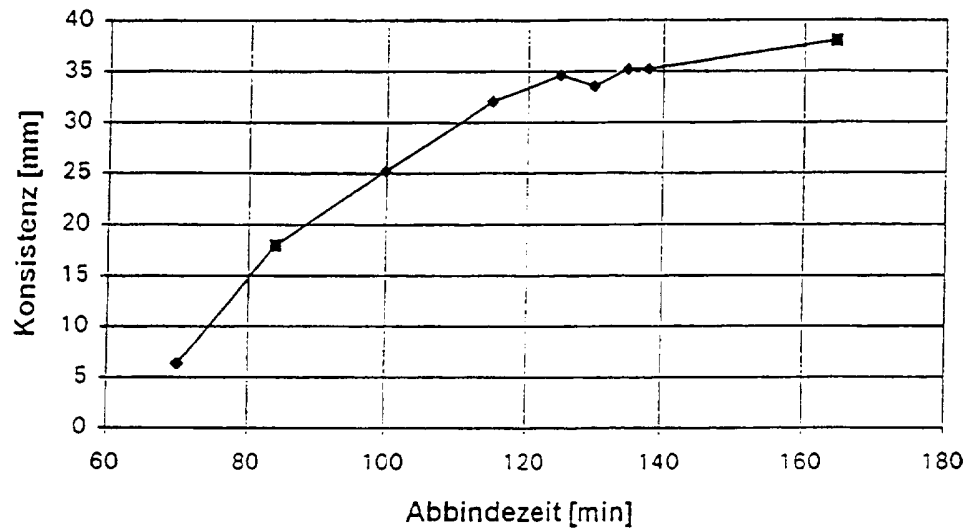


FIG.8

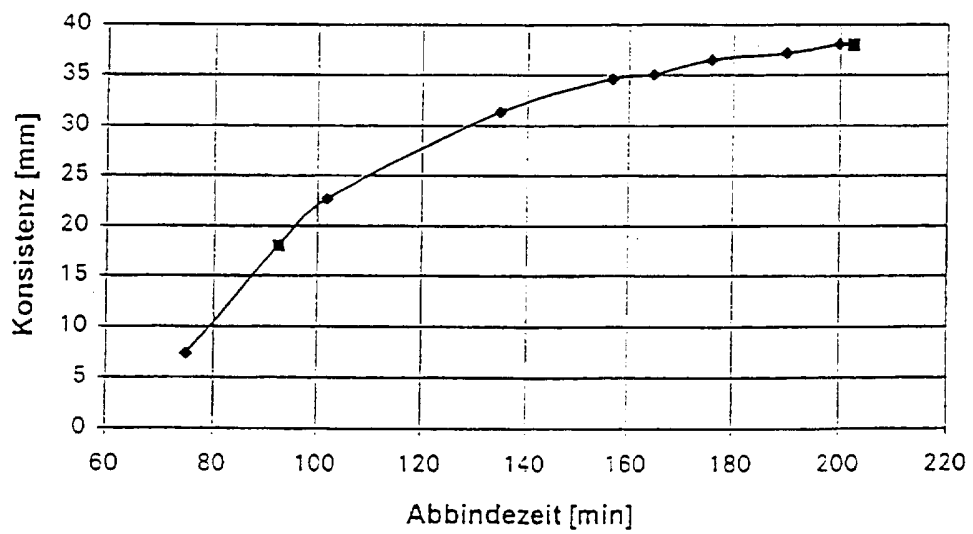


FIG. 9

