

(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
28. Februar 2019 (28.02.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/038105 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 28/02 (2006.01) C04B 28/14 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01) C04B 38/10 (2006.01)
C04B 28/10 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/071735

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2018 (10.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17187564.4 23. August 2017 (23.08.2017) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **JAHNS, Ekkehard**; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). **NIEDERMAIR, Fabian**; Dr.-
Albert-Frank-Straße 32, 83308 Trostberg (DE). **CENT-**
NER, Alexander; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigs-
hafen (DE). **DAXENBERGER, Georg**; Dr.-Albert-Frank-
Straße 32, 83308 Trostberg (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

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

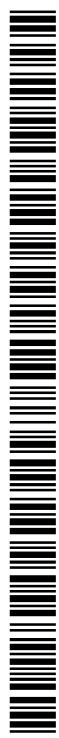
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,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

(54) Title: HYBRID FOAM

(54) Bezeichnung: HYBRIDSCHAUM

(57) Abstract: The present invention relates to a hybrid foam, a method for producing a hybrid foam and a hybrid foam, which can be obtained by this method, and the use of the hybrid foam for bonding, filling and/or insulating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hybridschaum, ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridschaums und einen Hybridschaum, der nach diesem Verfahren erhältlich ist, und die Verwendung des Hybridschaums zum Kleben, Füllen und/oder Dämmen.



WO 2019/038105 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hybridschaum, ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridschaums und einen Hybridschaum, der nach diesem Verfahren erhältlich ist, und die Verwendung der erfindungsgemäßen Hybridschäume zum Kleben, Füllen und/oder Dämmen.

Zementäre Schäume haben in der Bauindustrie zahlreiche Anwendungsgebiete, beispielsweise als Dämmmaterial.

Zementäre Schäume weisen jedoch aufgrund ihrer Sprödigkeit keine ausreichenden Festigkeits- und Klebeeigenschaften auf. Daher sind zementäre Schäume gefragt, die verbesserte Festigkeits- und Klebeeigenschaften aufweisen.

WO 01/70647 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Bindemittelschaums. Ein wässriger Schaum wird aus Wasser und einem Schaumbildner hergestellt, wobei der Schaumbildner ein hydrophiles Polymer umfasst, das in Wasser löslich, mischbar oder dispergierbar ist, vorzugsweise Polyvinylalkohol. Der wässrige Schaum wird mit einem hydraulischen Bindemittel in feinteiliger Trockenpartikelform gemischt, um den hydraulischen Bindemittelschaum zu erzeugen. Der hydraulische Bindemittelschaum kann dann zu einer gewünschten Form geformt werden, und das hydraulische Bindemittel wird ausgehärtet, um das fertige Produkt zu ergeben.

US 4,137,198 beschreibt einen Polymer-anorganischen Hybridschaum, der als Baustoff verwendbar ist und der eine kontinuierliche plastische Phase oder eine Grundgerüststruktur aus nicht expandiertem Polymer, z.B. Polyvinylacetat, Vinyl-Acryl-Copolymer oder Asphalt oder Bitumen-Pech, enthält, wobei darin Teilchen einer anorganischen Phase wie Portland-Zement-Partikel verteilt sind, wobei diese anorganische Phase im Wesentlichen frei von Sand, Gestein oder Zuschlag ist.

US 6,586,483 betrifft schäumende Zusammensetzungen, die oberflächenmodifizierte Nanopartikel einschließen.

US 8,124,662 betrifft ein geschäumtes Polymer-anorganisches Bindemittel mit kontrollierter Dichte und Morphologie, insbesondere ein geschäumtes Polyurethan-anorganisches Bindemittel, ein Verfahren zur Herstellung desselben und seine Verwendung.

Guochen Sang et al. beschreiben zementären Schäume, die mit einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer modifiziert sind.

Die im Stand der Technik beschriebenen geschäumten Bindemittel liefern jedoch keine Lösung, um die Sprödigkeit von zementären Schäumen zu senken und zugleich die Festigkeits- und Klebeeigenschaften zu verbessern.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Hybridschäume mit geringerer Sprödigkeit und verbesserten Festigkeits- und Klebeeigenschaften bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen erfindungsgemäßen Hybridschaum enthaltend

- 5 • mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
- mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
- 10 • mindestens einen Verdicker;
- optional mindestens ein weiteres Additiv; und
- Wasser.

Es wurde überraschend herausgefunden, dass ein Hybridschaum, der neben mindestens einem mineralischen Bindemittel mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben, sowie mindestens eine grenzflächenaktive Substanz enthält, eine verringerte Sprödigkeit und verbesserte Festigkeits- und Klebeeigenschaften aufweist. Der Polymeranteil im Hybridschaum ist vermutlich für die verringerte Sprödigkeit verantwortlich. Weiterhin wird angenommen, dass durch das im Hybridschaum enthaltene mindestens eine Polymer Energie absorbiert werden kann und dadurch höhere Festigkeiten, wie beispielsweise eine höhere Schlagfestigkeit, erreicht werden kann. Der in dem Hybridschaum enthaltene mindestens eine Verdicker, beispielsweise ein Celluloseether, führt zu einer Viskositäts-erhöhung des Wassers und damit der Mörtelmischung. Zudem verlangsamt der Verdicker die Drainage des geschäumten Mörtels und verbessert die Wasserrückhaltung im System. Grundsätzlich führt eine Additivierung mit Verdickern zu einer erhöhten Standfestigkeit.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridschaums. Hierbei wird zunächst eine Mischung enthaltend mindestens ein mineralisches Bindemittel, mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben, und Wasser hergestellt. Diese Mischung wird anschließend mit einem wässrigen Schaum enthaltend Wasser und eine grenzflächenaktive Substanz gemischt, wodurch der erfindungsgemäße Hybridschaum erhalten wird. Optional wird anschließend der erhaltene Hybridschaum ausgehärtet. Es wird angenommen, dass durch das Vorlegen einer Mischung enthaltend das Bindemittel, Polymer und Wasser und das anschließende Mischen (Unterheben) mit einem wässrigen Schaum ein besonders homogener Hybridschaum erhalten wird. Damit wird gewährleistet, dass die verbesserten Eigenschaften, nämlich verringerte Sprödigkeit und verbesserte Festigkeits- und Klebeeigenschaften, homogen im gesamten Hybridschaum erzeugt werden. Des Weiteren wird durch das Unterheben des Schaums gewährleistet, dass dieser bei entsprechend angepasster Scherrate zerstörungsfrei und homogen in die vorgelegte Mischung, welche das Bindemittel, Polymer und Wasser enthält, eingebracht werden kann.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Hybridschaum erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Aufgrund der durch das Verfahren erhaltenen strukturellen Eigenschaften sowie seiner Bestandteile zeichnet sich der Hybridschaum durch eine geringe Sprödigkeit und verbesserte Festigkeits- und Klebeeigenschaften aus. Bevorzugt wird dem nach dem

5 erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Hybridschaum noch ein Verdicker zugesetzt, um die Festigkeitseigenschaften des Hybridschaums weiter zu verbessern.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Hybridschaums zum Kleben, Füllen und/oder Dämmen.

Die Erfindung wird nachfolgend näher beschrieben. In diesem Zusammenhang sind die folgenden Begriffe von Bedeutung.

Der Begriff „Gew.-%“ (auch Massenanteil genannt) bezeichnet den Prozent-Anteil der jeweiligen Komponente im Verhältnis zur Summe aller Komponenten gemessen am Gewicht, sofern keine andere Basis angegeben ist. Der Begriff „Vol-%“ bezeichnet den Prozent-Anteil der jeweiligen Komponente im Verhältnis zur Summe aller Komponenten gemessen am Volumen, sofern keine andere Basis angegeben ist. Des Weiteren ist die Summe aller Prozentangaben der spezifizierten und unspezifizierten Komponenten einer Zusammensetzung immer 100 %.

Der Begriff „umfassend“ bedeutet, dass neben den spezifisch genannten Merkmalen noch weitere, nicht spezifisch genannte Merkmale vorliegen können. Ebenso ist der Begriff „enthaltend“ zu verstehen. Der Begriff „bestehend aus“ bedeutet, dass nur die spezifisch genannten Merkmale enthalten sind.

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend erläutert. Die bevorzugten Ausführungsformen sind allein und in Kombination miteinander bevorzugt.

Wie bereits oben erwähnt betrifft die Erfindung einen Hybridschaum enthaltend

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
- mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
- mindestens einen Verdicker;
- optional mindestens ein weiteres Additiv; und
- Wasser.

In einer weiteren Ausführungsform enthält der Hybridschaum

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Styrol-Acrylat-Copolymer;
- mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
- mindestens einen Verdicker;

- optional mindestens ein weiteres Additiv; und
- Wasser.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass durch den Einsatz von Styral-Acrylat-Copolymers besonders gute Haftzugwerte erzielt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform enthält der Hybridschaum

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
- mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
- mindestens einen Celluloseether;
- optional mindestens ein weiteres Additiv; und
- Wasser.

Der Einsatz von Celluloseethern ist vorteilhaft in Bezug auf die Druckfestigkeit.

In einer weiteren Ausführungsform enthält der Hybridschaum

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Styrol-Acrylat-Copolymer;
- mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
- mindestens einen Celluloseether;
- optional mindestens ein weiteres Additiv; und
- Wasser.

Unter Hybridschaum ist erfindungsgemäß ein Schaum zu verstehen, der sowohl mindestens ein mineralisches Bindemittel, als auch mindestens ein Polymer enthält.

Die erfindungsgemäßen Hybridschäume sind zwei- bzw. dreiphasige Systeme, wobei eine Phase gasförmig ist und eine Phase fest ist und optional eine Phase flüssig ist. Die gasförmige Phase liegt als feine Gasblasen vor, die durch Zellwände getrennt sind, die aus den flüssigen und festen Phasen erhalten wurden. Die Zellwände treffen sich an Kanten, die sich wiederum an Knotenpunkten treffen, wodurch ein Gerüst gebildet wird. Der Gehalt der gasförmigen Phase im Hybridschaum kann in einem Bereich von 20 bis 99% oder 20 bis 98 Vol.-%, vorzugsweise von 50 bis 98 Vol.-% variieren. Die flüssige Phase ist vorzugsweise eine wässrige Phase, so dass der Hybridschaum typischerweise auch Wasser enthält. Jedoch liegt das Wasser nach dem Aushärten als Hydrat vor, wurde also durch das mineralische Bindemittel gebunden. Das verbleibende Wasser ist vorzugsweise nach einem Trocknungsschritt nicht mehr vorhanden, so dass im ausgehärteten Hybridschaum vorzugsweise lediglich die Gasphase und die feste Phase verbleibt, wobei diese feste Phase dann die zuvor erwähnten Zellwände bildet. Die feste Phase eines erfindungsgemäßen Hybridschaums umfasst mindestens ein mineralisches Binde-

mittel und mindestens ein Polymer, enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben. Feste bzw. ausgehärtete Hybridschäume, die typischerweise nach einem Trocknungsschritt erhalten werden, können offenzellige Schäume oder geschlossenzellige Schäume sein. Bei geschlossenzelligen Schaumstoffen ist das Gas vollständig von der Zellwand umgeben. Typischerweise sind bei der gleichen Dichte geschlossenzellige Schäume robuster als offenzellige Schäume. Dementsprechend werden geschlossenzellige Schäume aufgrund ihrer verbesserten mechanischen Stabilität bevorzugt.

- 10 Die im Schaum enthaltene Gasphase kann durch mechanisches, physikalisches oder chemisches Schäumen eingebracht werden. Nicht beschränkende Beispiele für Gase umfassen Luft, Stickstoff, Edelgas, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe und Mischungen davon.

- 15 Die im Schaum vorhandene Gasphase kann durch mechanisches Schäumen in Gegenwart des jeweiligen Gases eingebracht werden. Das mechanische Schäumen kann unter Verwendung eines Küchenmischers oder durch einen oszillierenden Prozess oder durch ein Stator-Rotor-Verfahren erfolgen.

- 20 Die Gasphase kann auch durch physikalisches oder chemisches Schäumen in den Schaum eingebracht werden, wobei das physikalische oder chemische Schaumverfahren geeignet ist, um ein Gas freizusetzen. Vorzugsweise werden Treibmittel verwendet, die mit Wasser und/oder einer Säure reagieren oder sich zersetzen, um das Gas freizusetzen. Nicht beschränkende Beispiele für Treibmittel sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Peroxobenzoesäure, Peroxoessigsäure, Alkalimetallperoxide, Perchlorsäure, Peroxomonosulfonsäure, Dicumylperoxid oder Cumylhydroperoxid; Isocyanate; Carbonate und Bicarbonate wie CaCO_3 , Na_2CO_3 und NaHCO_3 , die vorzugsweise in Kombination mit einer Säure, z. B. einer Mineralsäure eingesetzt werden; Metallpulver wie Aluminiumpulver; Azide wie Methylazid; Hydrazide wie p-Toluolsulfonylhydrazid; oder Hydrazin.

- 30 Das Schäumen durch ein Treibmittel kann durch die Verwendung eines Katalysators unterstützt werden. Geeignete Katalysatoren umfassen vorzugsweise Mn^{2+} -, Mn^{4+} -, Mn^{7+} - oder Fe^{3+} -Kationen. Alternativ kann das Enzym Katalase als Katalysator verwendet werden. Nicht beschränkende Beispiele für geeignete Katalysatoren sind MnO_2 und KMnO_4 . Solche Katalysatoren werden vorzugsweise in Kombination mit Peroxid-Treibmitteln eingesetzt.

- 35 Der Begriff "Wasser", wie er hierin verwendet wird, kann sich auf reines, deionisiertes Wasser oder auf Wasser mit bis zu 0,1 Gew.-% Verunreinigungen und/oder Salzen, wie normales Leitungswasser, beziehen.

- 40 Mineralische Bindemittel sind anorganische Verbindungen, die in einer wässrigen Umgebung (hydraulisch) oder in Gegenwart von Luft (nicht-hydraulisch) härten. Zu den hydraulischen Bindemitteln zählen unter anderem Zement, hydraulischer Kalk, Trass und Puzzolane. Zu den nicht-hydraulischen Bindemitteln zählen unter anderem Gips, Luftkalk, Magnesiabinder und

Lehm. Mineralische Bindemittel umfassen auch latent hydraulische Bindemittel wie Mikrosilika, Metakaolin, Alumosilikate, Flugaschen, aktivierter Ton, Puzzolane oder Mischungen daraus. Ein latent hydraulisches Bindemittel wird erst in Anwesenheit eines basischen Aktivators hydraulisch. Das alkalische Medium zur Aktivierung der Bindemittel umfasst üblicherweise wässrige
5 Lösungen von Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallfluoriden, Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallaluminaten und/oder Alkalimetallsilikaten wie z.B. löslichem Wasserglas.

Zement ist ein anorganisches, fein gemahlenes hydraulisches Bindemittel. Die unterschiedlichen Zementarten werden gemäß DIN EN 197-1 (11/2011) in die Kategorien CEM I-V klassifiziert. Der Begriff „Zement“ umfasst auch Calcium-Aluminat-Zemente, Calcium-Sulfo-Aluminat
10 Zemente (CSA-Zemente) und Mischungen davon.

CEM I Zement, auch Portlandzement genannt, enthält etwa 70 Gew.-% CaO und MgO, etwa 20 Gew.-% SiO₂, etwa 10 Gew.-% Al₂O₃ und Fe₂O₃. Dieser Zement wird durch Fräsen und Backen von Kalkstein, Kreide und Ton gewonnen. CEM II Zement, auch Portlandkompositzement genannt, ist Portlandzement mit einer niedrigen (etwa 6 bis etwa 20 Gew.-%) oder moderaten (etwa 20 bis etwa 35 Gew.-%) Menge an zusätzlichen Komponenten. Dieser Zement kann weiterhin Hochofenschlacke, pyrogene Kieselsäure (höchstens 10 Gew.-%), natürliche Puzzolane, natürliche kalzinierte Puzzolane, Flugasche, verbrannte Schiefer oder Mischungen davon enthalten. CEM III Zement, auch Hochofenzement genannt, besteht aus Portlandzement, der 36 bis 85 Gew.-% Schlacke enthält. CEM IV Zement, auch als Puzzolanzement bezeichnet, enthält neben Portland Zement 11 bis 65 Gew.-% Mischungen aus Puzzolanen, Kieselsäure und Flugasche. CEM V Zement, auch Kompositzement genannt, enthält neben Portlandzement 18 bis 50 Gew.-% Schlacke oder Mischungen von natürlichen Puzzolanen, kalzinierten Puzzolanen und Flugasche. Zusätzlich können die verschiedenen Zementarten 5 Gew.-% zusätzliche anorganische, fein gemahlene Mineralverbindungen enthalten.
25

Calcium-Aluminat-Zemente umfassen Minerale der Formel CaO x Al₂O₃. Sie können z.B. durch Schmelzen von Calciumoxid (CaO) oder Kalkstein (CaCO₃) mit Bauxit oder Aluminat erhalten werden. Calcium-Aluminat-Zemente umfassen etwa 20 bis 40 Gew.-% CaO, bis zu 5 Gew.-% SiO₂, etwa 40 bis 80 Gew.-% Al₂O₃ und bis zu etwa 20 Gew.-% Fe₂O₃. Calcium-Aluminat-Zemente werden in der Norm DIN EN 14647 (01/2006) definiert.
30

Calcium-Sulfo-Aluminat Zemente können aus Tricalcium Aluminat (3 CaO x Al₂O₃), Anhydrit (CaSO₄), Calcium Sulfat Hemihydrat (CaSO₄ x 0.5 H₂O) und/oder Gips (CaSO₄ x 2 H₂O) hergestellt werden. Die bevorzugte Zusammensetzung entspricht im Wesentlichen 3 CaO x Al₂O₃ x 3 CaSO₄.
35

Der Begriff Gips umfasst Calciumsulfat-Dihydrat (CaSO₄ x 2H₂O), Calciumsulfat-Hemihydrat (CaSO₄ x ½ H₂O) und Calciumsulfat-Anhydrit (CaSO₄). Natürlich vorkommender Gips ist CaSO₄ x 2H₂O. Allerdings kann gebrannter Gips in einer Vielzahl von Hydratationszuständen gemäß der allgemeinen Formel CaSO₄·x nH₂O, mit 0 ≤ n < 2, vorliegen.
40

Unter Kalkhydrat ist erfindungsgemäß Calciumhydroxid zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mineralische Bindemittel ein Zement, Kalkhydrat, Gips oder eine Mischung daraus.

5

Das Polymer, das in dem mineralischen Hybridschaum enthalten ist, kann wahlweise als Dispersion oder Feststoff, beispielsweise in Form eines Pulvers, eingesetzt werden, wobei das Polymer im Falle eines Pulvers in Form von Partikeln bzw. Polymerpartikeln vorliegt.

- 10 Der Begriff „Partikel“ oder „Polymerpartikel“ bezieht sich auf Polymerteilchen mit einer bestimmten Partikelgröße D_x bezogen auf eine Partikelgrößenverteilung, wobei x % der Partikel einen Durchmesser haben, der kleiner ist als der D_x -Wert. Die D_{50} -Partikelgröße ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung. Die Partikelgrößenverteilung kann beispielsweise mittels dynamischer Lichtstreuung ISO 22412:2008 gemessen werden. Die Partikelgrößenverteilung kann als
- 15 Volumenverteilung, Oberflächenverteilung oder Zahlenverteilung angegeben werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung bezieht sich der D_x -Wert auf die Zahlenverteilung, wobei x % der Gesamtzahl der Partikel einen kleineren Durchmesser haben. Bevorzugt liegt der D_{50} -Wert geeigneter Polymerpartikel im dispergierten Zustand im Bereich von 50 bis 1000 nm. Aufgrund einer reversiblen Agglomeration der Partikel während des Trocknens ist der D_{50} -Wert der Partikel
- 20 in Pulverform größer und es ist ein D_{50} -Wert von 10 bis 300 μm bevorzugt. Die Partikelgrößenmessung von Polymerpulvern basiert auf optisch dynamischer, digitaler Bildverarbeitung. Ein dispergierter Partikelstrom passiert zwei LED Stroboskoplichtquellen, wobei die Schattenprojektionen der Partikel von zwei Digitalkameras erfasst werden. Die Trockenmessung erfolgt mit dem Gerät Camsizer XT von der Firma Retsch GmbH unter Verwendung eines Dispergier-
- 25 drucks von 50 kPa.

Die Polymerpartikel können durch Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation gewonnen werden. Es kann ein geeigneter radikalischer, anionischer und/oder kationischer Initiator verwendet werden.

- 30 Geeignete Initiatoren sind dem Fachmann bekannt.

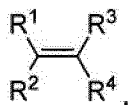
- Üblicherweise werden die Polymerpartikel durch Emulsionspolymerisation gewonnen. Dabei handelt es sich um ein Verfahren der radikalischen Polymerisation von hydrophoben Monomeren in einer wässrigen Phase. Bevorzugt werden zur Lösungsvermittlung der hydrophoben Monomere Emulgatoren zugesetzt. Geeignete Emulgatoren umfassen unter anderem solche mit einer Polyoxyalkylengruppe. Typischerweise bleiben die Emulgatoren, die bei der Emulsionspolymerisation zugesetzt werden, auf der Oberfläche der gebildeten Polymerpartikel haften, so dass der Emulgator durch die Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird. Außerdem wird ein wasserlöslicher Initiator zugesetzt, um die Polymerisation einzuleiten. Typische Initiatoren umfassen thermisch zerfallenden Radikalbildner, z.B. Peroxide oder
- 35 Azo-Verbindungen, photochemische zerfallende Radikalbildner, z.B. Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder Radikalbildner, die durch Redoxreaktionen entstehen, z.B. die Kombination aus Ammoniumperoxodisulfat und Ascorbinsäure.
- 40

Wird das Polymer durch Emulsionspolymerisation gewonnen, kann das fertige Polymer in der wässrigen Phase direkt als Polymerdispersion verwendet werden. Alternativ kann das Wasser entfernt werden und die Polymerpartikel können redispersiert werden, wenn beispielsweise das mineralische Bindemittel, die Polymerpartikel und Wasser vermischt werden. Die Entfernung von Wasser aus Polymerdispersionen erfolgt durch Trocknen. Die Trocknung kann erfolgen durch Walzentrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Wirbelbettverfahren, durch Substanz-

5 Trocknung bei erhöhter Temperatur oder sonstige übliche Trocknungsverfahren. Der bevorzugte Bereich der Trocknungstemperatur liegt zwischen 50 °C und 250 °C. Alternativ kann auch eine Gefriertrocknung erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Sprühtrocknung. Bevorzugt ist dabei eine Eingangstemperatur der Trockenluft im Bereich von 100 °C bis 250 °C, bevorzugt 130 °C bis 220 °C und eine Ausgangstemperatur im Bereich von 30 °C bis 120 °C, bevorzugt 50 °C bis 100 °C. Insbesondere bevorzugt ist die Eingangstemperatur im Bereich von 130 bis 150 °C und die Ausgangstemperatur im Bereich von 60 bis 85 °C.

Die Bezeichnung „Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer ergeben“ bezieht sich auf ein Polymer, welches auf mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer zurückgeht. Bei der Polymerisation werden die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in die Polymerkette umgewandelt, indem beispielsweise ein Radikal die C=C-Doppelbindung aufbricht (Kettenstart) und das so entstandene Radikal mit C-C-Einfachbindung das nächste ethylenisch ungesättigte Monomer an der C=C-Doppelbindung angreift und so weiter, so dass eine Polymerkette gebildet wird (Wachstumsreaktion), bis es durch das Zusammentreffen zweier Radikale zum Kettenabbruch kommt. Die im Polymer enthaltenden Monomer-Einheiten entsprechen daher den zugrundeliegenden ethylenisch ungesättigten Monomeren bis auf die Tatsache, dass die C=C-Doppelbindungen aufgrund der Polymerisation nur noch als C-C-Einfachbindungen vorliegen und die Monomer-Einheiten in einer Polymerkette vorliegen.

Bevorzugt ist das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomer gemäß der vorliegenden Erfindung eine Verbindung mit folgender Strukturformel:



wobei R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus -H, -(C₁-C₆)Alkyl, -O(C₁-C₆)Alkyl, -COOR⁵, -(C₁-C₆)AlkylCOOR⁵, -OC(O)(C₁-C₆)Alkyl, -(C₂-C₆)Alkenyl, und -(C₆-C₁₀)Aryl ausgewählt sind; und

wobei R⁵ -(C₁-C₉)Alkyl ist.

Der Präfix „C_x-C_y“ bezeichnet die mögliche Anzahl von Kohlenstoffatomen in der jeweiligen Gruppe. Der Begriff „(C₁-C₉)Alkyl“ allein oder als Teil einer anderen Gruppe bezeichnet eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette, welche 1 bis 9 Kohlenstoffatome enthält oder eine verzweigte aliphatische Kohlenstoffkette, welche 4 bis 9 Kohlenstoffatome enthält. Der Begriff „(C₁-C₆)Alkyl“ allein oder als Teil einer anderen Gruppe bezeichnet eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette, welche 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält oder eine verzweigte aliphatische Kohlenstoffkette,

welche 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthält. Nicht einschränkende beispielhafte (C_1-C_9)Alkylgruppen bzw. (C_1-C_6)Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl n-Octyl, iso-Decyl, 2-Propyl-heptyl, Cyclohexyl, iso-Nonyl, iso-Tridecyl, iso-Pentyl, 3,5,5-Trimethyl-1-hexyl und 2-isopropyl-5-methylhexyl. Die (C_1-C_6)Alkyl-Gruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF₃ substituiert sein.

Der Begriff „(C_2-C_6)Alkenyl“ bezeichnet eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und mit einer, zwei oder drei Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen. In einer Ausführungsform weist das (C_2-C_6)Alkenyl eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung auf. Nicht einschränkende beispielhafte (C_2-C_6)Alkenylgruppen umfassen Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Pentenyl und 1-Hexenyl. Die (C_2-C_6)Alkenyl-Gruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF₃ substituiert sein.

Der Begriff „(C_6-C_{10})Aryl“, bezeichnet mono- oder bzyklische aromatische Verbindungen mit 6 bzw. 10 Kohlenstoffatomen. Nicht einschränkende beispielhafte (C_6-C_{10})Arylgruppen umfassen Phenyl und Naphthyl. Die (C_6-C_{10})Arylgruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF₃, -(C_1-C_6)Alkyl oder -O(C_1-C_6)Alkyl substituiert sein.

Es können gegebenenfalls weiterhin in untergeordneten Mengen, beispielsweise in weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Gew.-%, Hilfsmonomere eingesetzt werden.

Beispiele für diese weiteren Monomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Acryloxypropionsäure, Methacryloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutyl-fumarat, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, oder Itaconsäureanhydrid, Acrylamidoglykolsäure und Methacrylamidoglykolsäure, Acrylamid, Methacrylamid, und Isopropylacrylamid, substituierte (Meth)acrylamide, wie z.B. N,N-Dimethylamino(meth)acrylat; 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-1-(meth)-acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylamid, N-(4-Morpholinomethyl)(meth)acrylamid, Diacetoneacrylamid; Acetoacethoxyethylmethacrylat; N-Methylol(meth)acrylamid, Polyethylen-oxid(meth)acrylat, Methoxypolyethylenoxid(meth)acrylat, Acrolein, Methacrolein; N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff, 1-(2-(3-Allyloxy-2-hydroxypropylamino) ethyl)-imidazolidin-2-on, Ureido(meth)acrylat, 2-Ethylenureidoethylmethacrylat.

Weiterhin sind die folgenden Hilfsmonomere geeignet: ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere, wie Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxy(C₁-C₅)-alkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylate, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, sowie N-Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat.

- 10 Weitere Beispiele für die Hilfsmonomere sind phosphorhaltige Monomere z. B. Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Geeignet sind weiter die Mono- und Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, speziell die Monoester. Geeignet sind weiter Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure die einfach mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und zusätzlich einfach mit einem davon verschiedenen Alkohol, z. B. einem Alkanol, verestert sind. Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylate für diese Ester sind die im Folgenden als separate Monomere genannten, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat. Entsprechende Dihydrogenphosphates-
15 termonomere umfassen Phosphoalkyl(meth)acrylate, wie 2-Phosphoethyl(meth)acrylat, 2-Phosphopropyl(meth)acrylat, 3-Phosphopropyl(meth)acrylat, Phosphobutyl(meth)acrylat und 3-Phospho-2-hydroxypropyl(meth)acrylat. Geeignet sind auch die Ester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit alkoxilierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, z.B. die Ethylenoxidkondensate von (Meth)acrylaten, wie $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ und $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, worin n für 1 bis 50 steht. Weiter geeignet sind Phosphoalkylcrotonate, Phosphoalkylmaleate, Phosphoalkylfumarate, Phosphodialkyl(meth)acrylate, Phosphodialkylcrotonate und Allylphosphate. Weitere geeignete Phosphorgruppenhaltige Monomere sind in WO 99/25780 und US 4,733,005 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

- Weiterhin geeignet sind Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäuren und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure. Geeignete Styrolsulfonsäuren und Derivate davon sind Styrol-4-sulfonsäure und Styrol-3-sulfonsäure und die Erdalkali- oder Alkali-metallsalze davon, z. B. Natrium-styrol-3-sulfonat und Natrium-styrol-4-sulfonat, Poly(allylglycidyl ether) und Mischungen davon, in Form verschiedener Produkte der Bezeichnung Bisomer® von Laporte
35 Performance Chemicals, UK. Dazu zählt z. B. Bisomer® MPEG 350 MA, ein Methoxypolyethylenglykolmonomethacrylat.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer Monomer-Einheiten, die sich aus
40 mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, und Mischungen der zuvor genannten Monomere ergeben. Besonders bevorzugt ist als Polymer, sofern es aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut

ist, ein Copolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren, (Meth)Acrylat-Copolymeren und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Ganz besonders bevorzugt ist das Polymer, sofern es aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut ist, ein Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymer oder ein

5 (Meth)Acrylat-Copolymer, wobei „(Meth)Acrylat“ für Methacrylat und/oder Acrylat steht. Am bevorzugtesten ist als Polymer, sofern es aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut ist, ein Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymer, insbesondere ein Styrol-Acrylat-Copolymer.

10 Die Bezeichnung „Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben“ bezeichnet ein Polymer, welches auf mindestens ein Polyisocyanat-Monomer und mindestens ein Polyol- und/oder Polyamin-Monomer zurückgeht. Bei der Polymerisation durch Polyadditionsreaktion werden Polyisocyanate mit Polyolen und/oder Polyaminen vernetzt. Die Verknüpfung erfolgt durch die Reaktion einer
15 Isocyanatgruppe ($-N=C=O$) eines Moleküls mit einer Hydroxygruppe ($-OH$) oder einer Aminogruppe ($-NH_2$) eines anderen Moleküls unter Bildung einer Urethangruppe ($-NH-CO-O-$) oder einer Harnstoffgruppe ($-NH-CO-NH-$).

Geeignete Polyisocyanat-Monomere sind Verbindungen, die zwei oder mehrere gegenüber
20 Hydroxy-Gruppen und/oder Amingruppen reaktive Isocyanat-Gruppen besitzen. Diese umfassen sowohl aromatische als auch aliphatische Isocyanate. Geeignete Polyisocyanate umfassen 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Methylendi(phenylisocyanat), polymeres Methylendi(phenylisocyanat), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (m-TMXDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, Naphtylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat 1,6-Diisocyanatohexan, Isophorondiisocyanat, Diisocyanatodicyclohexylmethan und Biuret-Triisocyanat. Ebenso können technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die
25 sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis
30 von 1,6-Diisocyanatohexan zugänglich sind.

Geeignete Polyol-Monomere sind Verbindungen, die zwei oder mehrere gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktive Hydroxy-Gruppen besitzen. Erfindungsgemäße Polyol-Monomere umfassen auch Polyether-Polyole und Polyester-Polyole. Beispiele für Polyol-Monomere sind 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxyme-
40

thyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol und Pentaerythrit.

- 5 Geeignete Polyamin-Monomere sind Verbindungen, die zwei oder mehrere gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktive Amin-Gruppen besitzen. Beispiele für verwendbare Polyamin-Monomere sind Diethyltoluylendiamin, Methyl-bis(methylthio)phenylendiamin, Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Polyoxyalkylenamine, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylendiamin, Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylendiamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine.
- 10
- 15 Weitere geeignete Polyurethane und deren Herstellung werden in der Patentanmeldung DE 103 15 175 A beschrieben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylat-Copolymeren, Styrol-Acrylat-Copolymeren, Styrol-Methacrylat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymeren, Styrol-n-Butylacrylat-Copolymeren, Polyurethanen, Polyvinylacetaten und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

20

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymer, ein Styrol-Butadien-Copolymer, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer oder ein Polyurethan. Ganz besonders bevorzugt ist das Polymer ein Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymer, insbesondere ein Styrol-Acrylat-Copolymer.

25

Das Polymer kann als Monopolymer (Homopolymer) oder als Copolymer vorliegen. Die Copolymere umfassen statistische Copolymere, Gradientencopolymere, alternierende Copolymere, Blockcopolymere und Propfcopolymere. Es ist bevorzugt, dass die Copolymere als lineare statistische Copolymere oder als lineare Blockcopolymere vorliegen.

30

Es ist bevorzugt, dass das Polymer ein durchschnittliches (Gewichtsmittel) Molekulargewicht von weniger als 2.500.000 g/mol oder weniger als 1.500.000 g/mol, bevorzugter von 50.000 bis 1.500.000 g/mol aufweist. Das durchschnittliche Molekulargewicht kann als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie z.B. in THF bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird die flüssige Polymerdispersion in einem großen Überschuss Tetrahydrofuran (THF) gelöst, zum Beispiel mit einer Polymerkonzentration von 2 Milligramm Polymer pro Milliliter THF, und der unlösliche Anteil mit einem Membranfilter von 200 nm Maschenweite abgetrennt.

35

40

Bei den grenzflächenaktiven Substanzen kann es sich um nichtionische, anionische, kationische, zwitterionische und amphiphile Verbindungen sowie Proteine oder Mischungen daraus handeln. Bevorzugt sind anionische grenzflächenaktiven Substanzen.

- 5 Geeignete anionische grenzflächenaktiven Substanzen sind Diphenylenoxidsulfonate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, α -Sulfofettsäureester, Acylaminoalkansulfonate, Acylisethionate, Alkylethercarboxylate, N-Acylsarcosinate, Alkyl- und Alkyletherphosphate. Beispiele für geeignete anionische grenzflächenaktiven Substanzen sind C_8 - C_{18} -Alkylsulfate, C_8 - C_{18} -Alkylethersulfate, C_8 - C_{18} -Alkylsulfonate, C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, C_8 - C_{18} - α -Olefinsulfonate, C_8 - C_{18} -Sulfosuccinate, α -Sulfo- C_8 - C_{18} -fettsäuredisalze und C_8 - C_{18} -Fettsäuresalze. Die anionischen grenzflächenaktiven Substanzen liegen im Allgemeinen als Alkalimetallsalze vor, insbesondere als Natriumsalze. Beispiele für Natriumsalze von anionischen grenzflächenaktiven Substanzen sind Natriumlaurylsulfat, Natriummyristylsulfat, Natriumcetylsulfat, Natriumsulfate von ethoxyliertem Lauryl- oder Myristylalkohol mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 bis 10, Lauryl- oder Cetylsulfonat-Natriumsalz, Hexadecylbenzolsulfonat-Natriumsalz, C_{14}/C_{16} - α -Olefinsulfonat-Natriumsalz, Lauryl- oder Cetylsulfosuccinat-Natriumsalz, Dinatrium-2-sulfolaurat oder Natriumstearat oder Mischungen daraus.
- 20 Als nichtionische grenzflächenaktiven Substanzen können Alkylphenolpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykoether, Fettsäurealkanolamide, Blockcopolymere, Amino-oxide, Glycerinfettsäureester, Sorbitanester oder Alkylpolyglucoside verwendet werden. Beispiele für geeignete nichtionische grenzflächenaktiven Substanzen sind C_8 - C_{18} -Fettalkoholethoxylate, Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder C_8 - C_{18} -Alkylpolyglucoside oder Mischungen daraus. Beispiele für Blockcopolymere sind Poloxamere. Poloxamere sind Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei in bevorzugten Poloxameren von 2 bis 130 Ethylenoxid-Einheiten und 10 bis 70 Propylenoxid-Einheiten enthalten sind.

30 Beispiele für kationische grenzflächenaktiven Substanzen sind Alkyltriallmoniumsalze, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze oder Alkylpyridiniumsalze.

Als Proteine können sowohl pflanzliche als auch tierische Proteine oder Mischungen davon verwendet werden. Beispiele für geeignete Proteine sind Keratin, hydrolysiertes Keratin, Kollagen, hydrolysiertes Kollagen oder sojabasierte Proteine.

35 In einer Ausführungsform werden die grenzflächenaktiven Substanzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_8 - C_{18} -Alkylsulfaten, C_8 - C_{18} -Alkylethersulfaten, C_8 - C_{18} -Alkylsulfonaten, C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonaten, C_8 - C_{18} - α -Olefinsulfonaten, C_8 - C_{18} -Sulfosuccinaten, α -Sulfo- C_8 - C_{18} -fettsäuredisalzen, C_8 - C_{18} -Fettsäuresalzen, C_8 - C_{18} -Fettalkoholethoxylaten, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglucosiden, Proteinen und Mischungen daraus.

40

Als Verdicker können sowohl organische als auch anorganische Verdicker für den erfindungsgemäßen Hybridschaum verwendet werden.

Geeignete organische Verdicker sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Celluloseethern, Stärkeethern, und Polyacrylamiden. In einer weiteren Ausführungsform ist der Verdicker ausgewählt aus Polysaccharidderivaten und (Co)polymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 500.000 g/mol, insbesondere mehr als 1.000.000 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Verdicker ausgewählt aus Celluloseethern, Stärkeethern und (Co)polymeren, die Struktureinheiten von nicht-ionischen (Meth)acrylamidmonomeren und/oder Sulfonsäuremonomeren und gegebenenfalls von weiteren Monomeren umfassen. Bevorzugt sind Celluloseether und Stärkeether. Besonders bevorzugt sind Celluloseether.

Geeignete Celluloseether sind Alkylcellulosen wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose und Methylethylcellulose; Hydroxyalkylcellulosen wie Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC) und Hydroxyethylhydroxypropylcellulose; Alkylhydroxyalkylcellulosen wie Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) und Propylhydroxypropylcellulose; und carboxylierte Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (CMC). Bevorzugt sind die nicht-ionischen Celluloseetherderivate, insbesondere Methylcellulose (MC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxyethylcellulose (HEC) und Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), und besonders bevorzugt sind Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) und Methylhydroxypropylcellulose (MHPC). Die Celluloseetherderivate sind jeweils durch entsprechende Alkylierung und Alkoxylierung von Cellulose und im Handel erhältlich.

Geeignete Stärkeether sind nichtionische Stärkeether, wie Hydroxypropylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylhydroxypropylstärke. Bevorzugt ist Hydroxypropylstärke. Geeignete Verdicker sind auch mikrobiell hergestellte Polysaccharide wie Welan Gum und/oder Xanthane und natürlich vorkommende Polysaccharide wie Alginate, Carrageenane und Galactomannane. Diese können aus entsprechenden Naturprodukten durch extraktive Verfahren gewonnen werden, wie beispielsweise im Fall von Alginaten und Carrageenanen aus Algen, im Fall von Galactomannanen aus Johannesbrotbaumkernen.

(Co)polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht MW von mehr als 500.000 g/mol, besonders bevorzugt mehr als 1.000.000 g/mol, können (vorzugsweise durch radikalische Polymerisation) aus nichtionischen (Meth)acrylamidmonomeren und/oder Sulfonsäuremonomeren hergestellt werden. In einer Ausführungsform sind die Monomere ausgewählt unter Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und/oder N-tert.-Butylacrylamid und/oder Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure und/oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder den Salzen der genannten Säuren. Vorzugsweise enthalten die (Co)polymere mehr als 50 mol-% und besonders bevorzugt mehr als 70 mol-% Struktureinheiten, die sich von

nichtionischen (Meth)acrylamidmonomeren und/oder Sulfonsäuremonomeren ableiten. Andere Struktureinheiten, die in den Copolymeren enthalten sein können, sind beispielsweise von den Monomeren (Meth)acrylsäure, Estern von (Meth)acrylsäuren mit verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Styrol abgeleitet.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Verdicker ausgewählt aus Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylstärke, Hydroxyethylstärke, Methylhydroxypropylstärke, und (Co)polymeren, die Struktureinheiten enthalten, welche abgeleitet sind von Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und gegebenenfalls (Meth)acrylsäure, Estern von (Meth)acrylsäuren mit verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkoholen, Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Styrol.

Geeignete anorganische Verdicker sind beispielsweise Schichtsilicate.

Weiterhin können verschiedene Additive gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Modifikatoren, Füllstoffen, Beschleunigern, Verzögerern, Rheologiomodifikatoren, Superplastifizierungsmitteln, Tensiden, Hydrophobierungsmitteln und Mischungen daraus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Additiv ein Hydrophobierungsmittel.

Rheologiomodifikatoren stellen die Viskosität und damit das Fließverhalten ein und sorgen für ein gutes Gleichgewicht zwischen Konsistenz, Haltbarkeit und Anwendungseigenschaften.

Diese Modifikatoren können auf synthetischen Polymeren (z. B. Acrylpolymeren), Cellulose, Siliciumdioxid, Stärken oder Tonen basieren.

Superplastifizierungsmittel sind Polymere, die als Dispergiermittel wirken, um Partikelsegregation zu vermeiden oder die Rheologie und damit die Verarbeitbarkeit von Suspensionen zu verbessern. Superplastifizierungsmittel können im Allgemeinen in folgende Kategorien eingeteilt werden: Lignosulfonate, Melaminsulfonate, Naphthalinsulfonate, Kammpolymere (z. B. Polycarboxylatether, polyaromatische Ether, kationische Copolymere und Mischungen daraus) und sulfonierte Ketonformaldehydkondensate. Bevorzugte Superplastifizierungsmittel sind Naphthalinsulfonate oder Polycarboxylatether.

Die Abbindezeit des zementären Hybridschaums kann durch die Zugabe von bestimmten Verbindungen, die als Verzögerer/Beschleuniger bezeichnet werden, verlängert/verkürzt werden. Verzögerer können in die Gruppen von Lignosulfonaten, Cellulosederivaten, Hydroxycarbonsäuren, Organophosphaten, synthetischen Verzögerern und anorganischen Verbindungen eingeteilt werden. Nicht beschränkende Beispiele für Verzögerer sind Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Citronensäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glucoheptonat, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) -Copolymere, Borax, Borsäure und ZnO. Nicht beschränkende Beispiele für Beschleuniger sind CaCl₂, KCl, Na₂SiO₃,

NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$, Lithiumsilikat, Kaliumsilikat und Aluminiumsulfat.

Der Begriff "Füllstoff" bezieht sich in erster Linie auf Materialien, die hinzugefügt werden können, um das Volumen zu erhöhen, ohne die Eigenschaften des zementären Hybridschaums zu beeinträchtigen. Die genannten Füllstoffe können aus der Gruppe bestehend aus Quarzsand oder Quarzpulver, Calciumcarbonat, Gesteinsmehl, Füllstoffen mit niedriger Dichte (z.B. Vermiculit, Perlit, Diatomeenerde, Glimmer, Talkpulver, Magnesiumoxid, Schaumglas, Hohlkugeln, Schaumsand, Ton, Polymerpartikel), Pigmenten (z.B. Titandioxid), hochdichte Füllstoffen (z.B. Bariumsulfat), Metallsalzen (z.B. Zinksalze, Calciumsalze etc.) und Mischungen daraus ausgewählt werden. Hierbei eignen sich Korngrößen insbesondere bis zu 500 μm . Es ist besonders bevorzugt, dass die mittlere Korngröße des Schaumglases bis zu 300 μm beträgt.

Tenside, die zusätzlich zu den hierin beschriebenen grenzflächenaktiven Substanzen verwendet werden können, umfassen nichtionische Tenside, anionische Tenside, kationische Tenside, zwitterionische Tenside und Proteine oder synthetische Polymere.

Der Begriff "pH-Modifizierer" bezieht sich auf ein alkalisches oder saures Mittel und schließt mineralische und organische Säuren sowie anorganische und organische Basen ein.

Hydrophobierungsmittel können die Aufnahme von Wasser, beispielsweise in Form von Wasserdampf, in den Hybridschaum verhindern. Dadurch können Schäden, die durch eindringendes Wasser in den Hybridschaum entstehen, verhindert oder zumindest verringert werden. Geeignete Hydrophobierungsmittel umfassen Silikone, Fettsäuren und Wachse.

Der erfindungsgemäße Hybridschaum enthält weiterhin vorzugsweise Kalksteinmehl, was die Verarbeitbarkeit verbessert und die Dichte bzw. Festigkeit erhöht. Kalksteinmehl enthält unter anderem Calcit und Aragonit. Ebenfalls können weiterhin Tonminerale, Dolomit, Quarz und Gips enthalten sein. Die Menge des Kalksteinmehl beträgt vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 80 Gew.-% und am bevorzugtesten 20 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

Die Menge des mineralischen Bindemittels beträgt vorzugsweise 10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

Die Menge des mindestens einen Polymers beträgt vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und am bevorzugtesten 3 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums. Das Polymer kann sowohl als Pulver als auch als Polymerdispersion eingesetzt werden. Die oben angegebenen Mengen beziehen sich auf den Feststoffanteil des Polymers. Wird das Polymer in Form einer Polymerdispersion in den Hybridschaum eingebracht, beträgt der Polymer-Feststoffgehalt in der Polymerdispersion 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerdispersion.

Bezogen auf den Feststoffanteil des mineralischen Bindemittels beträgt die Menge des mindestens einen Polymers vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 30 Gew.-%. Demnach liegen das mineralische Bindemittel und das mindestens eine Polymer im erfindungsgemäßen Hybridschaum vorzugsweise in einem Verhältnis von 99:1 bis 50:50, besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 96:4 bis 70:30 vor.

Die Menge der mindestens einen grenzflächenaktiven Substanz beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, noch bevorzugter 0,03 bis 0,3 Gew.-% und am bevorzugtesten 0,05 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

Die Menge des Verdickers beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

Die Menge des optional mindestens einen Additivs beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, noch bevorzugter 0,05 bis 1 Gew.-% und am bevorzugtesten 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

Der Hybridschaum kann in einer Ausführungsform weiterhin mindestens eine Art von Gesteinskörnung mit einer maximalen Körnung D_{90} von 2 mm enthalten. Wie oben bereits erläutert kann die Körnung beispielsweise mittels dynamischer Lichtstreuung ISO 22412:2008 gemessen werden.

Wie bereits oben erwähnt betrifft die Erfindung weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridschaums umfassend

(1) Herstellen einer Mischung enthaltend

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
- optional mindestens ein Additiv; und
- Wasser;

(2) Mischen der in Schritt (1) erhaltenen Mischung mit einem wässrigen Schaum enthaltend Wasser und mindestens eine grenzflächenaktive Substanz; und

(3) optional Aushärten des in Schritt (2) erhaltenen Hybridschaums.

Die oben angeführten Begriffsdefinitionen und Beispiele, sowie die bevorzugten Stoff- und Mengenangaben finden sich auch für die Ausgangsstoffe des Verfahrens zur Herstellung eines Hybridschaums bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mineralische Bindemittel ein Zement, Kalkhydrat, Gips oder eine Mischung daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylat-Copolymeren, Styrol-Acrylat-Copolymeren, Styrol-Methacrylat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymeren, Styrol-n-Butylacrylat-Copolymeren, Polyurethanen, Polyvinylacetaten und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Besonders bevorzugt ist das Polymer ein Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymer, insbesondere ein Styrol-Acrylat-Copolymer.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die mindestens eine grenzflächenaktive Substanz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₈-C₁₈-Alkylsulfaten, C₈-C₁₈-Alkylethersulfaten, C₈-C₁₈-Alkylsulfonaten, C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, C₈-C₁₈- α -Olefin sulfonaten, C₈-C₁₈-Sulfosuccinaten, α -Sulfo-C₈-C₁₈-fettsäuredisalzen, C₈-C₁₈-Fettsäuresalzen, C₈-C₁₈-Fettalkoholethoxylaten, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, C₈-C₁₈-Alkylpolyglycosiden, Proteinen und Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wässrige Schaum weiterhin einen Verdicker.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Celluloseethern, Stärkeethern und Polyacrylamiden. Besonders bevorzugt ist der mindestens eine Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Celluloseethern.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das optional mindestens eine Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus pH-Modifikatoren, Füllstoffen, Beschleunigern, Verzögerern, Rheologie-Modifizierern, Superplastifizierungsmitteln, Tensiden, Hydrophobierungsmitteln und Mischungen daraus.

Verfahrensschritt (1) umfasst die Herstellung einer Mischung enthaltend

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
- optional mindestens ein Additiv; und
- Wasser;

Bezogen auf den Feststoffanteil des mineralischen Bindemittels beträgt die Menge des mindestens einen Polymers bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 30 Gew.-%. Demnach liegen das mineralische Bindemittel und das mindestens eine Polymer im erfindungsgemäßen Hybridschaum vorzugsweise in einem Verhältnis von 99:1 bis 50:50, besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 96:4 bis 70:30 vor.

Der Wassergehalt wird als Verhältnis von Wasser zum Feststoffgehalt des mineralischen Bindemittels, nachfolgend auch als Wasser/Bindemittel-Wert (w/b-Wert) bezeichnet, angegeben. Vorzugsweise ist der w/b-Wert 0,3-1,0 und besonders bevorzugt 0,4-0,7.

Die Menge des optional eingesetzten mindestens einen Additivs beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, noch bevorzugter 0,05 bis 1 Gew.-% und am bevorzugtesten 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil des mineralischen Bindemittels.

- 5 Verfahrensschritt (2) umfasst das Mischen der in Schritt (1) erhaltenen Mischung mit einem wässrigen Schaum enthaltend Wasser und mindestens eine grenzflächenaktive Substanz.

Bevorzugt wird der Schaum unter die in Schritt (1) erhaltene Mischung untergehoben.

- 10 Die Menge der mindestens einen grenzflächenaktiven Substanz beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, noch bevorzugter 0,03 bis 0,3 Gew.-% und am bevorzugtesten 0,05 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Schaums.

- Vorzugsweise enthält der wässrige Schaum weiterhin einen Verdicker. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge des Verdickers von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Schaums.
- 15

Der optionale Verfahrensschritt (3) umfasst das Aushärten des in Schritt (2) erhaltenen Hybridschaums.

- 20 Vorzugsweise erfolgt das optionale Aushärten des Hybridschaums für mindestens 12 h bei 0 °C bis 100 °C.

- Wie bereits oben erwähnt betrifft die Erfindung weiterhin einen Hybridschaum, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.
- 25

Des Weiteres betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Hybridschaums zum Kleben, Füllen und/oder Dämmen.

- 30 Insbesondere ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Hybridschaums für folgende Anwendungen bevorzugt:

- Klebemörtel, wie z.B. WDVS-Klebemörtel (WDVS=Wärmedämmverbundsystem), Mauerklebemörtel (Dünnbettmörtel),
- Mörtel für Wärmedämmung (z.B. Dämmputze),
- 35 - Stuck, Glättungsputz und Oberputze,
- ausgleichende Unter- und Übersichten, z.B. im Estrich,
- Akustikschaum (Luft-Schalldämmung).

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

Beispiele

Nachfolgend wird beispielhaft die Herstellung eines erfindungsgemäßen Hybridschaums beschrieben.

5

Zunächst wird Zement, Kalksteinmehl und Celluloseether vorgelegt. Anschließend wird Polycarboxylatether, eine Polymerdispersion und Wasser zu der vorgelegten trockenen Mischung hinzugegeben und für 110 Sekunden mit einem Küchenmischer vermischt. Anschließend erfolgt die Zugabe eines wässrigen Schaumes enthaltend eine grenzflächenaktive Substanz zu der Mischung über einen Schaumgenerator, wobei der Schaum der Mischung untergehoben wird. Anschließend wird die Mischung erneut mit einem Küchenmischer für weitere 130 Sekunden gemischt um einen erfindungsgemäßen Hybridschaum zu erhalten.

10

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden alle Beispiele (außer das Referenzbeispiel 1) in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Das Referenzbeispiel 1 wurde abweichend von der oben beschriebenen Weise ohne Schaumzugabe hergestellt und stellt einen klassischen WDVS-Klebmörtel aus der Praxis dar. Die Zusammensetzung der Beispiele ist in folgender Tabelle angegeben. Sofern nicht anders angegeben beziehen sich die Gew.-%-Angaben auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

20

Zusammensetzung der hergestellten Beispiele

	Polyvinylacetat [Gew.-%]	Styrol-Acrylat-Copolymer I [Gew.-%]	Styrol-Acrylat-Copolymer II [Gew.-%]	Styrol-Butadien-Copolymer [Gew.-%]	Polyurethan [Gew.-%]	Zement [Gew.-%]	Kalksteinmehl [Gew.-%]
Ref.-Bsp. 1	2	-	-	-	-	73	24
Ref.-Bsp. 2	-	-	-	-	-	73	24
Bsp. 1	-	3,5	-	-	-	73	24
Bsp. 2	-	7	-	-	-	73	24
Bsp. 3	3,5	-	-	-	-	73	24
Bsp. 4	7	-	-	-	-	73	24

Bsp. 5	-	7	-	-	-	25	75
Bsp. 6	7	-	-	-	-	25	75
Bsp. 7	-	7	-	-	-	50	50
Bsp. 8	7	-	-	-	-	50	50
Bsp. 9	-	-	-	3,5	-	73	24
Bsp. 10			3,5			73	24
Bsp. 11	-	-	-	-	3,5	73	24

Die Polyvinylacetat-Dispersion enthält Polyvinylacetat-co-ethylen. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 100 Gew.-%, liegt also als Dispersionspulver vor. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von 0 °C.

5

Die Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersion I enthält ein Styrol-Butylacrylat-Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 19 °C. Als stabilisierende Hilfsmonomere sind Acrylsäure und Acrylamid jeweils in einer Menge von weniger als 2 Gew.% in Bezug auf die gesamte Polymermenge, gerechnet fest, verwendet. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%.

10 Das Polymer hat eine Partikelgröße von 120 nm.

Die Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersion II enthält ein Styrol-Butylacrylat-Copolymer. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 51 Gew.-%. Als stabilisierende Hilfsmonomere sind Acrylsäure und Acrylamid jeweils in einer Menge von weniger als 2 Gew.% in Bezug auf die gesamte Polymermenge, gerechnet fest, verwendet. Die Dispersion enthält weiterhin C12/14-Fettalkohol-Ethoxylat-30-EO-sulfat in einer Menge von 3 Gew.-% und C16/18-Oxoalkohol-18 EO in einer Menge von 3 Gew.-%. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von 19 °C und eine Partikelgröße von 121 nm.

15

20 Die Styrol-Butadien-Copolymer-Dispersion enthält ein Styrol-Butadien-Copolymer. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Als stabilisierende Hilfsmonomere sind Methacrylsäure und Acrylamid jeweils in einer Menge von weniger als 2 Gew.% in Bezug auf die gesamte Polymermenge, gerechnet fest, verwendet. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von -11 °C und eine Partikelgröße von 175 nm.

25

Die Polyurethan-Dispersion enthält Polyurethan. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,8 Gew.-%. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von -35 °C und eine Partikelgröße von 100 nm.

5 Sofern nicht anders angegeben wurden in allen Beispielen weiterhin folgende Inhaltsstoffe zugesetzt:

- Fettalkylethersulfat, Na-Salz (C12/14+2EO-sulfat, Na-Salz) (grenzflächenaktive Substanz) in einer Menge von 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums;
- 10 • Polycarboxylatether in einer Menge von 0,14% Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums;
- Celluloseether enthalten in einer Menge von 0,02 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums.

15 Die Biegezug- und Druckfestigkeit wurde gemäß DIN_EN_1015-11 am ausgehärteten Prisma bestimmt, wobei die Aushärtezeit gemäß DIN_EN_1015-18 Tabelle 1 verwendet wurde.

Die Haftzugwerte und Versagensart wurden auf Betonplatten nach ETAG 004 6.1.4.1 bestimmt.

20 Haftzugwerte auf Betonplatten nach ETAG 004 6.1.4.1

a) Bedingung: 28 d unter Standardbedingungen (23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte) („28d“ in Tabelle):

Grenzwert laut Norm: $\geq 0,25 \text{ N/mm}^2$

25 Bedingung: 28 d unter Standardbedingungen (23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte) + 48 h Eintauchen in Wasser + 2 h, 23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte („28d +2d nass“ in Tabelle)

Grenzwert laut Norm: $\geq 0,08 \text{ N/mm}^2$

b) Bedingung: 28 d unter Standardbedingungen (23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte) + 48 h Eintauchen in Wasser + 7 d, 23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte („28d + 2d nass +7d“ in Tabelle):

Grenzwert laut Norm: $\geq 0,25 \text{ N/mm}^2$

30 Die Frischrohdichte (auch Nassdichte) wurde gemäß DIN_EN_1015-16 bestimmt. Nach 29 Minuten wurde nochmals 15 Sekunden gerührt und nach weiteren 45 Sekunden die Frischrohdichte bei 30 Minuten bestimmt. Die Trockendichte wurde nach EN1015-10 “Bestimmung der Trockenrohdichten von Festmörteln” bestimmt mit der Abweichung, dass nicht auf ein Ausbreitmaß nach 1015-2 Tabelle 2 eingestellt wurde.

35

Haftzugwerte auf Betonplatten nach ETAG 004 6.1.4.1

	Trocken- dichte (kg/L)	Zugfestigkeit 7d (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d +2d nass (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d +2d nass +7d (N/mm ²)
Ref.-Bsp. 1	1,38	0,621	0,661	0,435	0,832
Ref.-Bsp. 2	0,56	- (nicht mess- bar)	- (nicht mess- bar)	- (nicht mess- bar)	- (nicht mess- bar)
Bsp. 1	0,79	0,28	0,334	0,456	0,639
Bsp. 2	0,84	0,57	0,646	0,435	0,574
Bsp. 3	0,71	0,129	0,132	0,3	0,353
Bsp. 4	0,71	0,169	0,189	0,391	0,749

Variation Zement/Kalksteinmehl - Haftzugwerte auf Betonplatten nach ETAG 004 6.1.4.1

	Trocken- dichte (kg/L)	Zugfestigkeit 7d (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d +2d nass (N/mm ²)	Zugfestigkeit 28d +2d nass +7d (N/mm ²)
Ref.-Bsp. 1	1,38	0,621	0,661	0,435	0,832
Bsp. 2	0,84	0,57	0,646	0,435	0,574
Bsp. 4	0,71	0,169	0,189	0,391	0,749
Bsp. 5	0,74	0,459	0,806	0,351	0,944
Bsp. 6	0,76	0,453	0,47	0,332	0,746
Bsp. 7	0,79	0,663	0,734	0,55	0,866

Bsp. 8	0,79	0,343	0,346	0,379	0,639
--------	------	-------	-------	-------	-------

Versagensart bei den Haftzugmessungen:

	Trocken- dichte (kg/L)	Zugfest- igkeit 7d (N/mm ²)	Versa- gensart	Zugfest- igkeit 28d (N/mm ²)	Versa- gensart	Zugfest- igkeit 28d+2d nass(N/ mm ²)	Versa- gensart	Zugfest- igkeit 28d+2d nass +7d (N/mm ²)	Versa- gensart
Ref.- Bsp. 1	1,38	0,621	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,661	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,435	adhäsiv (60%), kohäsiv (40%)	0,832	adhäsiv (30%), kohäsiv (70%)
Ref.- Bsp. 2	0,56	-	adhäsiv (-%), kohäsiv (-%)	-	-	-	-	-	-
Bsp. 1	0,79	0,28	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,334	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,456	adhäsiv (5%), kohäsiv (95%)	0,639	adhäsiv (5%), kohäsiv (95%)
Bsp. 2	0,84	0,57	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,646	adhäsiv (10%), kohäsiv (90%)	0,435	adhäsiv (5%), kohäsiv (95%)	0,574	adhäsiv (8%), kohäsiv (92%)
Bsp. 3	0,71	0,129	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,132	adhäsiv (3%), kohäsiv (97%)	0,3	adhäsiv (10%), kohäsiv (90%)	0,353	adhäsiv (10%), cohesiv (90%)
Bsp. 4	0,71	0,169	adhäsiv (10%), kohäsiv (90%)	0,189	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,391	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,749	adhäsiv (35%), kohäsiv (65%)
Bsp. 5	0,74	0,459	adhäsiv (15%), kohäsiv (85%)	0,806	adhäsiv (10%), kohäsiv (90%)	0,351	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,944	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)
Bsp. 6	0,76	0,453	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,47	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,332	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,746	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)
Bsp. 7	0,79	0,663	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,734	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,55	adhäsiv (5%), kohäsiv (95%)	0,866	adhäsiv (3%), kohäsiv (97%)

Bsp. 8	0,79	0,343	adhäsiv (4%), kohäsiv (96%)	0,346	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,379	adhäsiv (0%), kohäsiv (100%)	0,639	adhäsiv (5%), kohäsiv (95%)
--------	------	-------	--------------------------------------	-------	---------------------------------------	-------	---------------------------------------	-------	--------------------------------------

Biegezug- und Druckfestigkeiten Mörtelprismen (7d) nach DIN EN998-1

	Biegezugfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)	Druckfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)	Verhältnis Biegezugfes- tigkeit/ Druckfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)
Ref.-Bsp. 2	0,60	3,15	0,19
Beispiel 9	0,89	2,18	0,41
Beispiel 3	0,83	3,50	0,24
Beispiel 10	1,07	3,79	0,28
Beispiel 1	0,89	3,87	0,23
Beispiel 11	0,78	3,57	0,22
Beispiel 2	1,21	3,99	0,30
Beispiel 4	0,99	4,43	0,22

Biegezug- und Druckfestigkeiten (28d) Mörtelprismen nach DIN EN998-1

	Biegezugfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)	Druckfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)	Verhältnis Biegezugfes- tigkeit/ Druckfestigkeit bei Trocken-Dichte von 0,6 kg/L (N/mm ²)
Ref.-Bsp. 2	0,87	2,96	0,29
Beispiel 3	1,28	4,20	0,30
Beispiel 1	1,46	4,28	0,34
Beispiel 2	1,71	5,1	0,34
Beispiel 4	1,85	5,44	0,34

1. Ein Hybridschaum enthaltend
 - mindestens ein mineralisches Bindemittel;
 - 5 • mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Polyisocyanaten und Polyolen und/oder Polyaminen ergeben;
 - mindestens eine grenzflächenaktive Substanz;
 - mindestens einen Verdicker;
 - 10 • optional mindestens ein weiteres Additiv; und
 - Wasser.
2. Der Hybridschaum gemäß Anspruch 1, wobei das mineralische Bindemittel ein Zement, Kalkhydrat, Gips oder eine Mischung daraus ist.
- 15 3. Der Hybridschaum gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylat-Copolymeren, Styrol-Acrylat-Copolymeren, Styrol-Methacrylat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymeren, Styrol-n-Butylacrylat-Copolymeren, Polyurethanen, Polyvinylacetaten und
- 20 Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, und vorzugsweise ein Styrol-Acrylat-Copolymer ist.
4. Der Hybridschaum gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die mindestens eine grenzflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₈-C₁₈-Alkylsulfaten, C₈-C₁₈-Alkylethersulfaten, C₈-C₁₈-Alkylsulfonaten, C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, C₈-C₁₈-α-
- 25 Olefinsulfonaten, C₈-C₁₈-Sulfosuccinaten, α-Sulfo-C₈-C₁₈-fettsäuredisalzen, C₈-C₁₈-Fettsäuresalzen, C₈-C₁₈-Fettalkoholethoxylaten, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, C₈-C₁₈-Alkylpolyglycosiden, Proteinen und Mischungen daraus.
5. Der Hybridschaum gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mindestens eine Verdicker ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Celluloseethern, Stärkeethern und Polyacrylamiden, und vorzugsweise ein Celluloseether ist.
- 30 6. Der Hybridschaum gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das optional mindestens eine Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus pH-Modifikatoren, Füllstoffen, Beschleunigern, Verzögerern, Rheologie-Modifizierern, Superplastifizierungsmitteln, Tensiden, Hydrophobierungsmitteln und Mischungen daraus.
- 35 7. Der Hybridschaum gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Menge des mineralischen Bindemittels 10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums beträgt, und die Menge des mindestens einen Polymers 1 bis
- 40 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hybridschaums beträgt.

8. Ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridschaums umfassend

(1) Herstellen einer Mischung enthaltend

- mindestens ein mineralisches Bindemittel;
- mindestens ein Polymer enthaltend Monomer-Einheiten, die sich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder aus einer Kombination aus Diisocyanaten und Diolen und/oder Diaminen ergeben;
- optional mindestens ein Additiv; und
- Wasser;

(2) Mischen der in Schritt (1) erhaltenen Mischung mit einem wässrigen Schaum enthaltend Wasser und mindestens eine grenzflächenaktive Substanz; und

(3) optional Aushärten des in Schritt (2) erhaltenen Hybridschaums.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das mineralische Bindemittel ein Zement, Kalkhydrat, Gips oder eine Mischung daraus ist.

10. Das Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei das mindestens eine Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylat-Copolymeren, Styrol-Acrylat-Copolymeren, Styrol-Methacrylat-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymeren, Styrol-n-Butylacrylat-Copolymeren, Polyurethanen, Polyvinylacetaten und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, und vorzugsweise ein Styrol-Acrylat-Copolymer ist.

11. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die mindestens eine grenzflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe bestehend aus C₈-C₁₈-Alkylsulfaten, C₈-C₁₈-Alkylethersulfaten, C₈-C₁₈-Alkylsulfonaten, C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, C₈-C₁₈- α -Olefinsulfonaten, C₈-C₁₈-Sulfosuccinaten, α -Sulfo-C₈-C₁₈-fettsäuredisalzen, C₈-C₁₈-Fettsäuresalzen, C₈-C₁₈-Fettalkoholethoxylaten, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, C₈-C₁₈-Alkylpolyglycosiden, Proteinen und Mischungen daraus.

12. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei der wässrige Schaum weiterhin einen Verdicker enthält.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der mindestens eine Verdicker ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Celluloseethern, Stärkeethern und Polyacrylamiden, und vorzugsweise ein Celluloseether ist.

14. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei das optional mindestens eine Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus pH-Modifikatoren, Füllstoffen, Beschleunigern, Verzögerern, Rheologie-Modifizierern, Superplastifizierungsmitteln, Tensiden, Hydrophobierungsmitteln und Mischungen daraus.

15. Ein Hybridschaum erhältlich nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 14.

16. Verwendung des Hybridschaums gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 15 zum Kleben, Füllen und/oder Dämmen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/071735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C04B 28/02(2006.01)i; C04B 28/04(2006.01)i; C04B 28/10(2006.01)i; C04B 28/14(2006.01)i; C04B 38/10(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 0170647 A1 (BALMORAL TECHNOLOGIES PTY LTD [ZA]; WINDSOR TECHNOLOGIES LTD [BS]; SYM) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application page 3 - page 8 example 1 claims 1-20	1-16
X	WO 2008007187 A2 (CONSIGLIO NAZ DELLE RICERCHE C [IT]; IANNACE SALVATORE [IT]; DI MAIO E) 17 January 2008 (2008-01-17) cited in the application claims 1-26	1-16
A	DE 4318033 A1 (HOECHST AG [DE]) 01 December 1994 (1994-12-01) claims 1-6	1-16
A	WO 2011073246 A1 (BASF SE [DE]; PERETOLCHIN MAXIM [DE]; REINOSO GARCIA MARTA [DE]; TUEK) 23 June 2011 (2011-06-23) page 62, line 15 - line 34	1-16
A	EP 1180535 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 20 February 2002 (2002-02-20) claims 1-20	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 August 2018		Date of mailing of the international search report 03 September 2018
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Burtan, M Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/071735

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	0170647	A1	27 September 2001	AU	4096601	A	03 October 2001
				WO	0170647	A1	27 September 2001
WO	2008007187	A2	17 January 2008	CA	2656020	A1	17 January 2008
				CN	101501116	A	05 August 2009
				EP	2038334	A2	25 March 2009
				JP	2009542835	A	03 December 2009
				RU	2008152240	A	20 August 2010
				US	2009326085	A1	31 December 2009
				WO	2008007187	A2	17 January 2008
DE	4318033	A1	01 December 1994	AT	159265	T	15 November 1997
				DE	4318033	A1	01 December 1994
				EP	0627450	A1	07 December 1994
				ES	2108331	T3	16 December 1997
				GR	3025660	T3	31 March 1998
				JP	H0770254	A	14 March 1995
				ZA	9403726	B	24 January 1995
WO	2011073246	A1	23 June 2011	BR	112012014202	A2	14 June 2016
				CA	2782941	A1	23 June 2011
				CN	102666667	A	12 September 2012
				EP	2513201	A1	24 October 2012
				ES	2503115	T3	06 October 2014
				JP	5766203	B2	19 August 2015
				JP	2013514405	A	25 April 2013
				MX	345134	B	18 January 2017
				RU	2012129681	A	27 January 2014
				US	2012252987	A1	04 October 2012
				WO	2011073246	A1	23 June 2011
EP	1180535	A1	20 February 2002	AT	227756	T	15 November 2002
				DE	10040172	A1	07 March 2002
				EP	1180535	A1	20 February 2002
				US	2002045684	A1	18 April 2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B28/02 C04B28/04 C04B28/10 C04B28/14 C04B38/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/70647 A1 (BALMORAL TECHNOLOGIES PTY LTD [ZA]; WINDSOR TECHNOLOGIES LTD [BS]; SYM) 27. September 2001 (2001-09-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3 - Seite 8 Beispiel 1 Ansprüche 1-20	1-16
X	WO 2008/007187 A2 (CONSIGLIO NAZ DELLE RICERCHE C [IT]; IANNACE SALVATORE [IT]; DI MAIO E) 17. Januar 2008 (2008-01-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-26	1-16
A	DE 43 18 033 A1 (HOECHST AG [DE]) 1. Dezember 1994 (1994-12-01) Ansprüche 1-6	1-16
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2018		03/09/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Burtan, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/073246 A1 (BASF SE [DE]; PERETOLCHIN MAXIM [DE]; REINOSO GARCIA MARTA [DE]; TUERK) 23. Juni 2011 (2011-06-23) Seite 62, Zeile 15 - Zeile 34 -----	1-16
A	EP 1 180 535 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 20. Februar 2002 (2002-02-20) Ansprüche 1-20 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/071735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0170647	A1	27-09-2001	AU 4096601 A 03-10-2001
			WO 0170647 A1 27-09-2001
WO 2008007187	A2	17-01-2008	CA 2656020 A1 17-01-2008
			CN 101501116 A 05-08-2009
			EP 2038334 A2 25-03-2009
			JP 2009542835 A 03-12-2009
			RU 2008152240 A 20-08-2010
			US 2009326085 A1 31-12-2009
			WO 2008007187 A2 17-01-2008
DE 4318033	A1	01-12-1994	AT 159265 T 15-11-1997
			DE 4318033 A1 01-12-1994
			EP 0627450 A1 07-12-1994
			ES 2108331 T3 16-12-1997
			GR 3025660 T3 31-03-1998
			JP H0770254 A 14-03-1995
			ZA 9403726 B 24-01-1995
WO 2011073246	A1	23-06-2011	BR 112012014202 A2 14-06-2016
			CA 2782941 A1 23-06-2011
			CN 102666667 A 12-09-2012
			EP 2513201 A1 24-10-2012
			ES 2503115 T3 06-10-2014
			JP 5766203 B2 19-08-2015
			JP 2013514405 A 25-04-2013
			MX 345134 B 18-01-2017
			RU 2012129681 A 27-01-2014
			US 2012252987 A1 04-10-2012
			WO 2011073246 A1 23-06-2011
EP 1180535	A1	20-02-2002	AT 227756 T 15-11-2002
			DE 10040172 A1 07-03-2002
			EP 1180535 A1 20-02-2002
			US 2002045684 A1 18-04-2002