(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
8. Juli 2010 (08.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/076094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 29/10 (2006.01) *C08L 35/08* (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) *C04B 24/26* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/065787

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2009 (25.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08170969.3 8. Dezember 2008 (08.12.2008) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **VIERLE, Mario** [DE/DE]; Heisererplatz 11, 83512 Wasserburg (DE). **LORENZ, Klaus** [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str. 8, 84539 Zangberg (DE). **ALBRECHT, Gerhard** [DE/DE]; Beilhackstr. 1, 83209 Prien (DE). **SCHOLZ, Christian** [DE/DE]; Hirtener Str. 19a, 84518 Wald an der Alz (DE). **WAGNER, Petra** [DE/DE]; Peter-Müllritter-Str. 6, 83308 Trostberg (DE). **WIMMER, Barbara** [DE/DE]; Ahornweg 22, 83342 Tacherting (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: DISPERSING AGENT CONTAINING COPOLYMER MIXTURE

(54) Bezeichnung : COPOLYMERMISCHUNG ENTHALTENDES DISPERGIERMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition containing 5 to 95 percent by weight of a copolymer H and 2 to 60 percent by weight of a copolymer K. Copolymers H and K each include polyether macromonomer structural units and acid monomer structural units at a respective molar ratio ranging from 1:20 to 1:1 in copolymers H and K, and at least 20 mole percent of all structural units in copolymer H and at least 25 mole percent of all structural units in copolymer K are provided in the form of acid monomer structural units. Furthermore, the polyether macromonomer structural units in copolymer H have side chains, each of which contains at least 5 ether oxygen atoms. The number of ether oxygen atoms per side chain of the polyether macromonomer structural units in copolymer H varies such that the corresponding frequency distribution diagram, in which the number of ether oxygen atoms per side chain of a polyether macromonomer structural unit is represented on the abscissa and the associated frequency of copolymer H is represented on the ordinate, includes at least two peaks.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polymerkomposition enthaltend 5 bis 95 Gew.-% eines Copolymers H sowie 2 bis 60 Gew.-% eines Copolymers K, wobei die Copolymere H und K jeweils Polyethermakromonomerstruktureinheiten und Säuremonomerstruktureinheiten aufweisen, welche in den Copolymeren H und K jeweils in einem molaren Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 1 vorliegen, sowie mindestens 20 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers H und mindestens 25 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers K jeweils in Form von Säuremonomerstruktureinheiten vorliegen, die Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H jeweils mindestens 5 Ether-Sauerstoffatome enthaltende Seitenketten aufweisen, wobei die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart variiert, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält.

WO 2010/076094 A1

Copolymermischung enthaltendes Dispergiermittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerkomposition, ein Dispergiermittel, die Herstellung der Polymerkomposition und des Dispergiermittels sowie die Verwendung der Polymerkomposition.

Es ist bekannt, dass man wässrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Derartige Zusatzmittel sind in der Lage, die Bildung von Feststoffagglomeraten zu verhindern, die bereits vorhandenen und durch Hydratation neu gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Dieser Effekt wird insbesondere auch gezielt bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Betonkörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel werden in der Praxis insbesondere Copolymere eingesetzt, welche durch radikalische Copolymerisation von Säuremonomeren und/oder Säurederivatmonomeren mit Polyethermakromonomeren hergestellt werden.

In der WO 2005/075529 werden Copolymere beschrieben, welche neben Säuremonomer-Struktureinheiten als Polyethermakromonomer-Struktureinheiten Vinyloxybutylen-poly(ethylenglykol)-Struktureinheiten aufweisen. Derartige Copolymertypen sind als Hochleistungsfließmittel weit verbreitet, da diese vorzügliche Anwendungseigenschaften aufweisen.

Obwohl die beschriebenen Copolymere als wirtschaftliche Hochleistungsfließmittel anzusehen sind, besteht weiterhin ein Bestreben, die Qualität und die Wirtschaftlichkeit

der Copolymere (insbesondere bezüglich Robustheit und Universalität) noch weiter zu verbessern.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es somit, ein wirtschaftliches Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel bereitzustellen, welches sich insbesondere gut als Fließmittel für Beton eignet.

Die Lösung dieser Aufgabe ist eine Polymerkomposition enthaltend 5 bis 95 Gew.-% eines Copolymers H sowie 2 bis 60 Gew.-% eines Copolymers K, wobei die Copolymere H und K jeweils Polyethermakromonomerstruktureinheiten und Säuremonomerstruktureinheiten aufweisen, welche in den Copolymeren H und K jeweils in einem molaren Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 1 vorliegen, sowie mindestens 20 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers H und mindestens 25 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers K jeweils in Form von Säuremonomerstruktureinheiten vorliegen, die Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H jeweils mindestens 5 Ether-Sauerstoffatome enthaltende Seitenketten aufweisen, wobei die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart variiert, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 8 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen, sämtliche Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers K entweder Seitenketten mit einer hohen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen oder alternativ Seitenketten mit einer geringen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen aufweisen, wobei Seitenketten mit einer hohen Anzahl von Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, die jeweils mehr Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Summe aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 4, sowie Seitenketten mit einer niedrigen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, welche jeweils weniger Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Differenz aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 4.

Die Säuremonomerstruktureinheiten werden durch Einpolymerisation der entsprechenden Säuremonomere erzeugt. In diesem Zusammenhang sollen als Säuremonomer radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisende Monomere verstanden werden, welche mindestens eine Säurefunktion enthalten und im wässrigen Medium als Säure reagieren. Weiterhin sollen als Säuremonomer auch radikalisch copolymerisierbare, mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisende Monomere verstanden werden, welche aufgrund von Hydrolysereaktion im wässrigen Medium mindestens eine Säurefunktion ausbilden und im wässrigen Medi-

um als Säure reagieren (Beispiel: Maleinsäureanhydrid oder basisch hydrolysierbare Ester wie Ethylacrylat). Die Polyethermakromonomerstruktureinheiten werden durch Einpolymerisation der entsprechenden Polyethermakromonomere erzeugt. In diesem Zusammenhang sind Polyethermakromonomere im Sinne der vorliegenden Erfindung radikalisch copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer Kohlenstoffdoppelbindung, welche Ether-Sauerstoffatome aufweisen. Die in dem Copolymer enthaltenen Polyethermakromonomerstruktureinheiten weisen somit jeweils mindestens eine Seitenkette auf, die Ether-Sauerstoffatome enthält.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Wirkungsweise von relevanten Polyethermakromonomerstruktureinheiten sowie Säurestruktureinheiten aufweisenden Copolymeren von deren strukturellen Parametern bestimmt wird. Das Wirkungsspektrum von entsprechenden Hochleistungscopolymeren deckt die gesamte Bandbreite von extremer Wasserreduktion bis zu extremer Konsistenzhaltung ab, wobei strukturelle Parameter, die für Wasserreduktion sorgen, einem guten Slumperhalt entgegenstehen. So ist neben der Ladungsmenge pro Masseneinheit auch die Länge der Seitenketten, z.B. bezüglich der Wasserreduktionsfähigkeit, ausschlaggebend. Die Dosierung der relevanten Fließmittelcopolymere wird üblicherweise in % des Zementgewichts einer zementären Mischung - also massenbasiert - vorgenommen. In aller Regel ist für die Wirkungsweise nicht nur die applizierte Masse, sondern auch die Anzahl der Wirkstoffmoleküle maßgeblich. Lange Seitenketten verfügen jedoch über eine hohe Masse, was einer möglichst großen Anzahl an Copolymer-Molekülen pro Masse zuwiderläuft. Durch gezielten Einbau von kurzen Seitenketten neben langen Seitenketten kann die molare Masse der Copolymere verringert werden, ohne jedoch den durch die langen Seitenketten hervorgerufenen Dispergiereffekt negativ zu beeinflussen. Somit ist es häufig zweckmäßig, kurze und lange Polyetherseitenketten jeweils zusammen im Copolymer-Molekül einzubauen und zwar nach dem Prinzip „ jeweils so viele der längeren wie nötig, aber so wenige wie möglich“ . Copolymerfließmittel können hinsichtlich ihrer Masseneffizienz auf diese Weise optimiert werden. Diese Optimierung kann separat für beide Extreme des Wirkspektrums (Wasserreduktion, Konsistenzhaltung) durchgeführt werden. In Anwendungen, in denen sowohl Wasserreduktion als auch Konsistenzhaltung gefordert sind, kann eine physikalische Mischung dieser jeweils massenoptimierten Fließmittelcopolymere mit Copolymeren, die entweder nur kurze oder lange Seitenketten aufweisen vorteilhaft sein. Vorteile sind eine größere Robustheit gegenüber Zementqualität (Alkali- und Sulfatgehalt), Temperaturschwankungen, bzw. die Möglichkeit der leichten Anpassung der Mischung. Die erfindungsgemäße Polymerkomposition betrifft vereinfacht gesagt eine Abmischung eines gemischte Seitenketten aufweisenden Copolymers mit einem anderen Copolymer, welches entweder nur lange oder nur kurze Seitenketten aufweist. Lange Polyetherseitenketten bewirken zwar eine hohe Dispergierwirkung, führen jedoch bei hoher Wasserreduktion eine hohe Zähigkeit in den Beton ein (welche meist nicht erwünscht ist), wobei kurze Polyetherseitenketten eine weitaus geringere Zähigkeit einführen. Für die jeweilige praktische Anwendung ist

häufig ein „ Kompromiss„ bezüglich der Wahl von kurzen und langen Seitenketten optimal, wobei Mischungen aus kurzen und langen Seitenketten häufig gute Ergebnisse liefern. Die vorliegende Erfindung verwirklicht, wie derartige Mischungen effektiv bereitgestellt werden: Das gemischte Seitenketten aufweisende Copolymer wird häufig als eine Art Standard in größeren Mengen bereitgestellt und mit einer verhältnismäßig geringen Menge eines entweder kurzkettigen oder langkettigen Copolymers abgemischt, so dass ein gewünschtes Wirkungsprofil erzielt wird. Damit ist u.a. auch der Vorteil verbunden, dass verhältnismäßig wenig Lager- und Mischaufwand erforderlich ist, um das gewünschte Anwendungsprofil zu erreichen.

Normalerweise enthält die Polymerkomposition 15 bis 80 Gew.-% eines Copolymers H sowie 5 bis 40 Gew.-% eines Copolymers K.

In der Regel liegen mindestens 50 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers H und mindestens 50 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers K jeweils in Form von Säuremonomerstruktureinheiten vor.

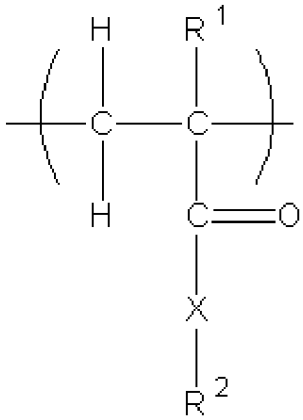
Häufig variiert die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 10 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen.

Die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H variiert in vielen Ausführungsformen derart, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 10 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen, wobei sämtliche Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers K entweder Seitenketten mit einer hohen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen oder alternativ Seitenketten mit einer geringen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen aufweisen, wobei Seitenketten mit einer hohen Anzahl von Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, die jeweils mehr Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Summe aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 10, sowie Seitenketten mit einer niedrigen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, welche jeweils weniger Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Differenz aus der arithmetisch mittleren Anzahl der

Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 10.

Bevorzugt liegen die Säuremonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) vor

(Ia)



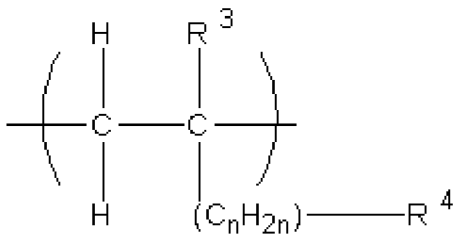
mit

R^1 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder O-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

R^2 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 und/oder para substituiertes C_6H_4-SO_3H, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R^2 durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



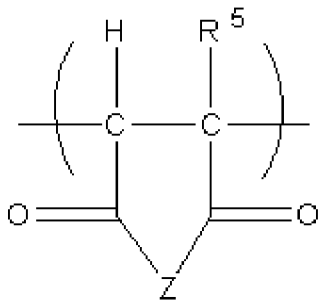
mit

R^3 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

R^4 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO_3H, PO_3H_2, $O\text{-}PO_3H_2$ und/oder para substituiert vorliegendes $C_6H_4\text{-}SO_3H$;

(Ic)

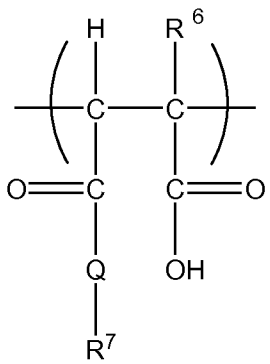


mit

R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

(Id)



mit

R^6 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

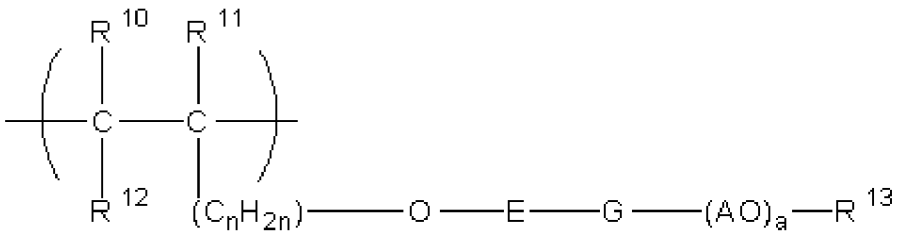
R^7 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, (C_nH_{2n})-SO_3H mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OH mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4; (C_nH_{2n})-PO_3H_2 mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OPO_3H_2 mit n= 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_6H_4)-SO_3H, (C_6H_4)-PO_3H_2, (C_6H_4)-OPO_3H_2 und/oder $(C_mH_{2m})_e$-O-$(A`O)_\alpha$ -$R^9$ mit m = 0, 1, 2, 3 oder 4, e = 0, 1, 2, 3 oder 4, A` = $C_{x'}H_{2x'}$ mit x´ = 2, 3, 4 oder 5 und/oder $CH_2C(C_6H_5)H$-, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R^9 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

In der Regel werden die Säuremonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils durch Einpolymerisation der Säuremonomere Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Halbester der Maleinsäure erzeugt.

Je nach pH-Wert können die Säuremonomerstruktureinheiten auch in deprotonierter Form als Salz vorliegen, wobei dann als Gegenionen Na^+, K^+ sowie Ca^{2+} typisch sind.

Meist liegen die Polyethermakromonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) vor

(IIa)



mit

R^{10}, R^{11} sowie R^{12} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10}, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

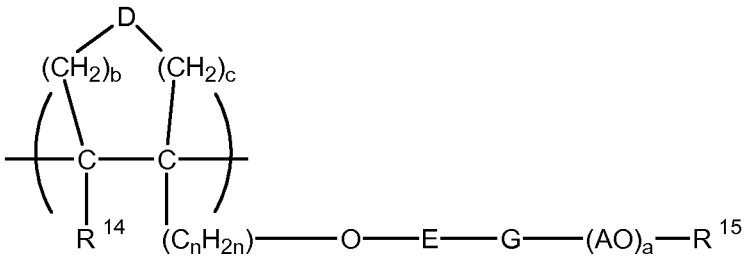
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 (bevorzugt x = 2) und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350 (bevorzugt 10 - 200);

R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, CO-NH_2, und/oder $COCH_3$;

(IIb)



mit

R^{14} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10}, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nichtvorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

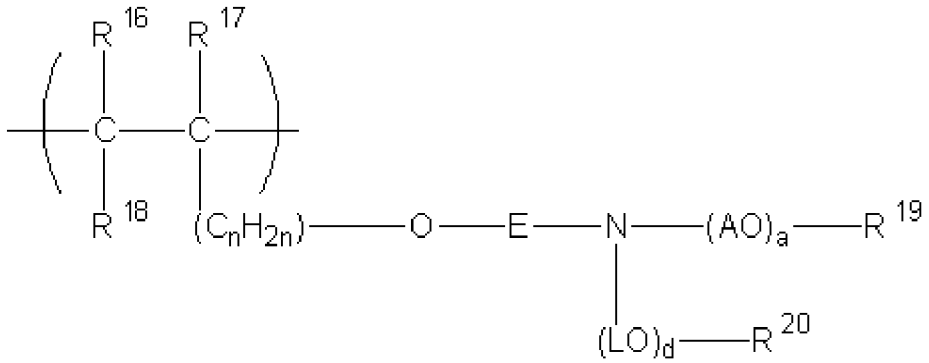
n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350;

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist: b = 0, 1, 2, 3 oder 4 sowie c = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei b + c = 3 oder 4, und mit der Maßgabe dass wenn D NH und/oder O ist: b = 0, 1, 2 oder 3, c = 0, 1, 2 oder 3, wobei b + c = 2 oder 3;

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, CO-NH_2, und/oder $COCH_3$;

(IIc)



mit

R^{16}, R^{17} sowie R^{18} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10} und/oder ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 ;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH_2-$CH(C_6H_5)$;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350;

d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

R^{19} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe,

R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

Typischerweise werden die Polyethermakromonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils durch Einpolymerisation der Polyethermakromonomere alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxylierter Diethylenglykolmonovinylether und/oder alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol und/oder vinyliertes Methylpolyalkylenglykol mit bevorzugt jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 6 bis 300 erzeugt.

Die Alkoxyeinheiten der Polyethermakromonomere liegen in der Regel als Ethoxygruppen oder als Gemisch aus Ethoxy- und Propoxygruppen vor (diese Polyethermakromonomere sind erhältlich aus der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung der entsprechenden Monomeralkohole).

Die Copolymere H und K können jeweils die gleichen oder verschiedene Typen von Polyethermakromonomerstruktureinheiten und/oder Säuremonomerstruktureinheiten aufweisen.

Meist werden jeweils mindestens 45 Mol-%, bevorzugt mindestens 80 Mol-% aller Struktureinheiten der Copolymere H und K durch Einpolymerisieren von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt.

Weiterhin betrifft die Erfindung auch ein Dispergiermittel enthaltend mindestens 30 Gew.-% Wasser sowie mindestens 10 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Polymerkomposition.

Das Dispergiermittel liegt bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung vor.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Polymerkomposition und des vorstehend beschriebenen Dispergiermittels, in welchem die Copolymere H und K jeweils getrennt voneinander in wässriger Lösung hergestellt werden und anschließend die getrennt hergestellten Copolymere oder die getrennt hergestellten wässrigen Lösungen miteinander vermischt werden. In der Regel werden Säuremonomer und Polyethermakromonomer durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Peroxid enthaltenden Redoxinitiatorsystems in wässrigen Lösung umgesetzt, wobei die Temperatur der wässrigen Lösung während der Polymerisation 10 bis 45 °C sowie der pH-Wert 3,5 bis 6,5 beträgt.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polymerkomposition als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel und/oder für la-

tenthydraulische Bindemittel. Die erfindungsgemäße Polymerkomposition kann beispielsweise auch (insbesondere in entwässerter Form) als Additiv für die Zementproduktion (Mahlhilfe und „ Wasserreduzierer“ für reine Portlandzemente bzw. Kompositzemente) eingesetzt werden.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Synthesebeispiel 1

In einem Glasreaktor - ausgestattet mit Rührer, pH-Elektrode und mehreren Zulaufeinrichtungen - wurden 250,0 g deionisiertes Wasser und 330,0 g Vinyloxybutylpolyethylenglykol-1100 (Anlagerungsprodukt aus 22 Mol Ethylenoxid an 4-Hydroxybutyl-1-monovinylether) vorgelegt und auf eine Temperatur von 15 °C gekühlt.

In einem separaten Zulaufgefäß wurden unter Kühlem 64,9 g Acrylsäure und 34,3 g 40 %ige Kaliumhydroxydlösung mit 187,4 g deionisiertem Wasser homogen vermischt. Anschließend wurden 2,43 g 3-Mercaptopropionsäure zugegeben (Lösung A).

Parallel wurde eine 3 %ige Lösung von Brüggolit® FF6 (Handelsprodukt der Fa. Brüggemann GmbH) in Wasser hergestellt (Lösung B).

Unter Rühren und Kühlen wurden 107,8 g der Lösung A sowie anschließend 17,4 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge und 0,61 g 3-Mercaptopropionsäure zur Vorlage gegeben.

Danach wurden 0,093 g Eisen-II-sulfat-Heptahydrat zur Vorlage zugegeben und die Reaktion durch Zugabe von 5,74 g Wasserstoffperoxid (30 % in Wasser) zum Vorlagegemisch gestartet. Zeitgleich wurde mit der Zugabe von Lösung A und Lösung B zur gerührten Vorlage begonnen.

Die Dosierrate der restlichen Lösung A ist dem folgenden Dosierprofil zu entnehmen.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Lösung A (g/h)	131	261	457	547	509	457	392	314	248	193	155	116
t (min)	33	36	39	45								
Lösung A (g/h)	94	65	57	0								

Lösung B wurde während der Dosierung von Lösung A mit einer Dosierrate von konstant 37 g/h dosiert und nach Ende der Dosierung von Lösung A bis zur Peroxidfreiheit der Reaktionsmischung weiterdosiert.

Während der Reaktionszeit wurde bei Bedarf schrittweise 20 %ige wässrige Natronlauge zugegeben um den pH Wert bei mindestes 5,65 zu halten.

Anschließend wurde die erhaltene Polymerlösung mit 20 %iger Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Das erhaltene Copolymer fiel in einer leicht gelblich gefärbten Lösung an, die einen Feststoffgehalt von 39,0 % aufwies. Das Gewichtsmittel der Molmasse des Copolymers lag bei 39000 g/Mol; Gesamtumsatz (bestimmt mittels GPC) 94 %.

Synthesebeispiel 2:

In einem Glasreaktor - ausgestattet mit Rührer, pH-Elektrode und mehreren Zulaufeinrichtungen - wurden 208,0 g deionisiertes Wasser und 229,2 g Vinyloxybutylpolyethylenglykol-1100 (Anlagerungsprodukt aus 22 Mol Ethylenoxid an 4-Hydroxybutyl-1-monovinylether) und 104,2 g Vinyloxybutylpolyethylenglykol-500 (Anlagerungsprodukt aus 10 Mol Ethylenoxid an 4-Hydroxybutyl-1-monovinylether) vorgelegt und auf 12 °C gekühlt (Vorlage).

In einem separaten Zulaufgefäß wurden unter Kühlen 33,1 g Acrylsäure, 26,1 g 2-Hydroxypropylacrylat und 19,6 g einer 40 %igen Kaliumhydroxydlösung mit 180,4 g deionisiertem Wasser homogen vermischt. Anschließend wurden 2,64 g 3-Mercaptopropionsäure zugegeben (Lösung A).

Parallel wurde eine 3 %ige Lösung von Brüggolit® FF6 (Handelsprodukt der Fa. Brüggemann GmbH) in Wasser hergestellt. (Lösung B).

Unter Rühren und Kühlen wurden 78,0 g der Lösung A, 0,6 g einer 25 %-igen wässrigen Schwefelsäure sowie 1,4 g 3-Mercaptopropionsäure zur Vorlage gegeben.

Nach Erreichen dieses pH-Wertes wurden 0,078 g Eisen-II-sulfat-Heptahydrat zugegeben und die Reaktion durch Zugabe von 4,8 g Wasserstoffperoxid (30 % in Wasser) gestartet. Zeitgleich wurde mit der Zugabe von Lösung A und Lösung B zur gerührten Vorlage begonnen.

Die Zugabegeschwindigkeit der restlichen Lösung A ist dem folgenden Dosierprofils zu entnehmen.

t (min)	0	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Lösung A (g/h)	125	250	437	523	487	437	374	299	237	185	148	111
t (min)	33	36	39	45								
Lösung A (g/h)	90	62	55	0								

Lösung B wurde während der Dosierung von Lösung A mit einer Dosierrate von konstant 31 g/h dosiert und nach Ende der Dosierung von Lösung A bis zur Peroxidfreiheit der Reaktionsmischung weiterdosiert.

Während der Reaktionszeit wurden schrittweise 7,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge zugegeben um den pH Wert bei mindestens 5,7 zu halten.

Anschließend wurde die erhaltene Polymerlösung mit etwa 20 %iger Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Das erhaltene Copolymer fiel in einer leicht gelblich gefärbten Lösung an, die einen Feststoffgehalt von 45,0 % aufwies. Das Gewichtsmittel der Molmasse des Copolymers lag bei 27000 g/Mol; Gesamtumsatz (bestimmt mittels GPC): 98 %.

Die Anwendungseigenschaften der Copolymere sollten durch die nachfolgenden Anwendungsbeispiele verdeutlicht werden.

Anwendungsbeispiele

Als Anwendungsbeispiel wurde bewusst ein selbstverdichtender Beton (im folgenden SVB genant) gewählt, da diese Betonart durch den Wegfall des Vibrierens in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen hat. Fließmittel für selbstverdichtenden Beton müssen besonders robust und anpassungsfähig sein, da z.B. im Falle eines verfrühten Konsistenzverlustes die Fließfähigkeit des Betons stark herabgesetzt wird und somit die gleichmäßige Ausfüllung der Betonschalung nicht mehr gewährleistet sein kann.

Der SVB wurde nach folgenden Mengenverhältnissen hergestellt:

Komponente	Menge / kg/m³
Zement CEM I 52,5 R	310
Kalksteinmehl	218
Sand 0 - 4 mm	670
Kies 4 - 16 mm	970
Wasser	189
Fließmittel	n. Bedarf

In einem Zwangsmischer wurden alle trockenen Komponenten 30 Sekunden vorgemischt, anschließend das Wasser sowie das Fließmittel zugegeben und 4 Minuten gemischt. Die Bestimmung der Frischbetoneigenschaften über die Zeit erfolgte durch die Ermittlung des Setzfließmaßes ohne Blockierring.

Im Folgenden soll zunächst die besondere Robustheit der Polymerkomposition gegenüber der Verwendung von Zementen Typ I 52,5R unterschiedlicher Hersteller dargelegt werden. Die Betone wurden unter Verwendung von zwei Zementen des Typs CEM I 52,5R unterschiedlicher Hersteller nach oben beschriebener Verfahrensweise hergestellt.

Zement CEM I 52,5R von Hersteller	Polymerkomposition[1]	Dosierung[2]	Setzfließmaß in cm		
			0 min	60 min	90 min
1	A1	0,20 %	71	61	51
2	A1	0,68 %	70	71	71
1	B1	0,27 %	71	71	70
2	B1	0,35 %	70	70	70

[1] Polymer A1: Vergleichsbeispiel mit Hochleistungsverflüssiger Glenium® 27 (Handelsprodukt der Fa. BASF SE); Polymer B1: physikalische Abmischung aus Polymer nach Synthesebeispiel 1 und Polymer nach Synthesebeispiel 2, Mischungsverhältnis (Menge) 1:2;

[2] Dosierungsangabe in Massenprozent Polymerfeststoff bezogen auf die Zementeinwaage

Anhand obiger Beispiele wird deutlich, dass die Dosiermenge von Polymer A1 sehr stark von der Art des verwendeten Zementes abhängt. So kann bei Verwendung von Zement 1 mit einer wirtschaftlichen Dosierung ein gutes Anfangssetzmaß erhalten werden, jedoch ist der Konsistenzverlust über 90 Minuten deutlich ausgeprägt. Bei

Verwendung von Zement 2 kann zwar sowohl ein gutes Anfangssetzmaß als auch eine gute Konsistenzhaltung erzielt werden, jedoch muss hierzu eine extrem hohe Menge an Fließmittel dosiert werden (340 % im Vergleich zu Beton mit Zement 1).
Im Falle der erfindungsgemäßen Polymerkomposition B1 kann sowohl unter Verwendung von Zement 1 als auch von Zement 2 ein gutes Anfangssetzmaß sowie eine optimale Konsistenzhaltung erzielt werden. Besonders hervorzuheben sind die im Vergleich zu den Anwendungsbeispielen mit Polymer A1 sehr niedrigen Unterschiede in den erforderlichen Dosiermenge (Zement 2: 130 % im Vergleich zu Beton mit Zement 1). Dies bedeutet eine hohe Wirtschaftlichkeit der Polymermischung und große Flexibilität gegenüber unterschiedlichen Zementen.

Besonders die fortschreitende Reduktion der CO_2-Emissionen bei der Zementproduktion durch die Verwendung von Sekundärbrennstoffen als auch natürlich bedingte Schwankungen der Klinkerzusammensetzung bedingen häufig Schwankungen der Zementqualität. Die erfindungsgemäßen Polymermischungen erlauben auch eine schnelle und einfache Anpassung an diese Qualitätsschwankungen. Im Folgenden soll dies deutlich verdeutlich werden.

Anhand der zuvor beschriebenen Betonrezeptur wurden verschiedene SVB mit unterschiedlichen Produktionschargen des Zements von Hersteller 1 hergestellt und die Anwendungseigenschaften bestimmt:

Zement CEM I 52,5R von Hersteller 1, Charge	Polymerkomposition[1]	Dosierung[2]	Setzfließmaß in cm		
			0 min	60 min	90 min
1	B1	0,27 %	71	71	70
2	B1	0,27 %	> 75cm, Segregation		
2	B1	0,25 %	> 75 cm, Segregation		
2	B2	0,25 %	71	69	69

[1] Polymer B1: physikalische Abmischung aus Polymer nach Synthesebeispiel 1 und Polymer nach Synthesebeispiel 2, Mischungsverhältnis (Menge) 1 : 2; Polymer B2: physikalische Abmischung aus Polymer nach Synthesebeispiel 1 und Polymer nach Synthesebeispiel 2, Mischungsverhältnis (Menge) 0,9 : 2,1;
[2] Dosierungsangabe in Massenprozent Polymerfeststoff bezogen auf die Zementeinwaage

Bei identischer Dosierung von Polymerkomposition B1 ist der Beton mit Zementcharge 2 stark segregiert, ebenso nach einem Absenken der Polymerdosierung. Durch geringfügiges Anpassen der Mischungsverhältnisse der Polymere nach Synthesebeispiel 1 und 2 (resultierend: Polymerkomposition B2) kann wieder ein gutes Setzfließmaß und eine optimale Konsistenzhaltung erzielt werden. Dies wäre bei Verwendung von nur ein

Polymer enthaltendem Fließmittel nicht möglich. Es könnte zwar durch Herabsetzen der Dosierung ein gutes Anfangssetzmaß erzielt werden, jedoch würde dies mit einem fortschreitende Konsistenzverlust über die Zeit einhergehen.

Die Anwendungsbeispiele verdeutlichen also die besondere Wirtschaftlichkeit der erfindungsgemäßen Polymerkomposition.

Patentansprüche

1. Polymerkomposition enthaltend 5 bis 95 Gew.-% eines Copolymers H sowie 2 bis 60 Gew.-% eines Copolymers K, wobei die Copolymere H und K jeweils Polyethermakromonomerstruktureinheiten und Säuremonomerstruktureinheiten aufweisen, welche in den Copolymeren H und K jeweils in einem molaren Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 1 vorliegen, sowie mindestens 20 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers H und mindestens 25 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers K jeweils in Form von Säuremonomerstruktureinheiten vorliegen, die Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H jeweils mindestens 5 Ether-Sauerstoffatome enthaltende Seitenketten aufweisen, wobei die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart variiert, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 8 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen, sämtliche Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers K entweder Seitenketten mit einer hohen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen oder alternativ Seitenketten mit einer geringen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen aufweisen, wobei Seitenketten mit einer hohen Anzahl von Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, die jeweils mehr Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Summe aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 4, sowie Seitenketten mit einer niedrigen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, welche jeweils weniger Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Differenz aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 4.

2. Polymerkomposition nach Anspruch 1, enthaltend 15 bis 80 Gew.-% eines Copolymers H sowie 5 bis 40 Gew.-% eines Copolymers K.

3. Polymerkomposition nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers H und mindestens 50 Mol-% sämtlicher Struktureinheiten des Copolymers K jeweils in Form von Säuremonomerstruktureinheiten vorliegen.

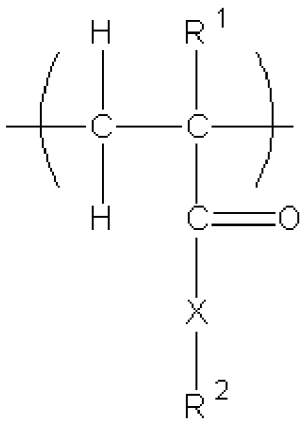
4. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart variiert, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf

der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 10 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen.

5. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H derart variiert, dass das entsprechende Häufigkeitsverteilungsdiagramm, in welchem auf der Abszisse die Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette einer Polyethermakromonomerstruktureinheit und auf der Ordinate die zugehörige Häufigkeit für das Copolymer H aufgetragen ist, mindestens 2 Maxima enthält, deren Abszissenwerte mehr als 10 Ether-Sauerstoffatome voneinander abweichen, sämtliche Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers K entweder Seitenketten mit einer hohen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen oder alternativ Seitenketten mit einer geringen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen aufweisen, wobei Seitenketten mit einer hohen Anzahl von Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, die jeweils mehr Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Summe aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 10, sowie Seitenketten mit einer niedrigen Anzahl an Ether-Sauerstoffatomen solche Seitenketten sind, welche jeweils weniger Ether-Sauerstoffatome aufweisen als die Differenz aus der arithmetisch mittleren Anzahl der Ether-Sauerstoffatome pro Seitenkette der Polyethermakromonomerstruktureinheiten des Copolymers H und der Zahl 10.

6. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuremonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils gemäß einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und/oder (Id) vorliegen

(Ia)



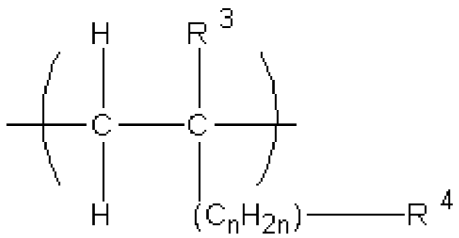
mit

R^1 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

X gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder O-(C_nH_{2n}) mit n = 1, 2, 3 oder 4 und/oder durch eine nicht vorhandene Einheit;

R^2 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch OH, SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 und/oder para substituiertes C_6H_4-SO_3H, mit der Maßgabe, dass falls X eine nicht vorhandene Einheit ist, R^2 durch OH repräsentiert wird;

(Ib)



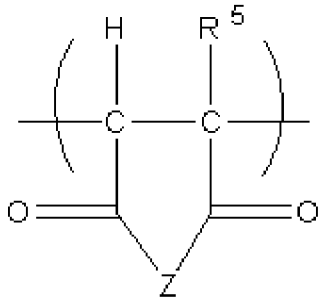
mit

R^3 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

n = 0, 1, 2, 3 oder 4

R^4 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch SO_3H, PO_3H_2, O-PO_3H_2 und/oder para substituiert vorliegendes C_6H_4-SO_3H;

(Ic)

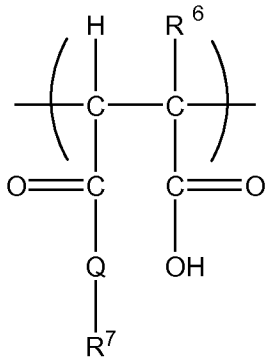


mit

R^5 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

Z gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O und/oder NH;

(Id)



mit

R^6 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

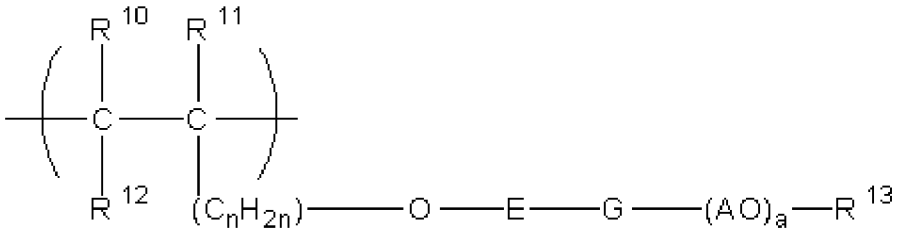
Q gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch NH und/oder O;

R^7 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, (C_nH_{2n})-SO_3H mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OH mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4; (C_nH_{2n})-PO_3H_2 mit n = 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_nH_{2n})-OPO_3H_2 mit n= 0, 1, 2, 3 oder 4, (C_6H_4)-SO_3H, (C_6H_4)-PO_3H_2, (C_6H_4)-OPO_3H_2 und/oder $(C_mH_{2m})_e$-O-$(A`O)_\alpha$ -$R^9$ mit m = 0, 1, 2, 3 oder 4, e = 0, 1, 2, 3 oder 4, A` = $C_{x´}H_{2x´}$ mit x´ = 2, 3, 4 oder 5 und/oder $CH_2C(C_6H_5)H$-, α = eine ganze Zahl von 1 bis 350 mit R^9 gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

7. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuremonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils durch Einpolymerisation der Säuremonomere Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Halbester der Maleinsäure erzeugt werden.

8. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyethermakromonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils gemäß einer der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und/oder (IIc) vorliegen

(IIa)



mit

R^{10}, R^{11} sowie R^{12} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10}, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder eine nicht vorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

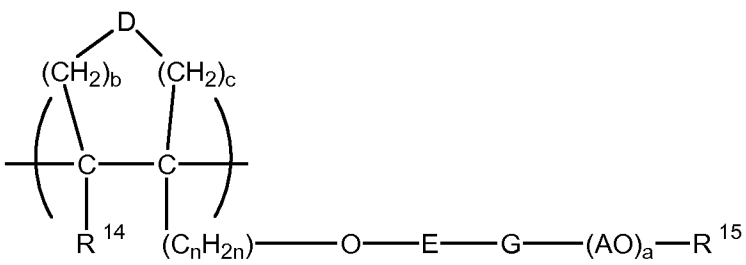
A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 (bevorzugt x = 2) und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350 (bevorzugt 10 - 200);

R^{13} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, $CO-NH_2$, und/oder $COCH_3$;

(IIb)



mit

R^{14} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10}, ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4 und/oder durch eine nichtvorhandene Einheit;

G gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, O, NH und/oder CO-NH mit der Maßgabe, dass falls E eine nicht vorhandene Einheit ist, G auch als eine nicht vorhandene Einheit vorliegt;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

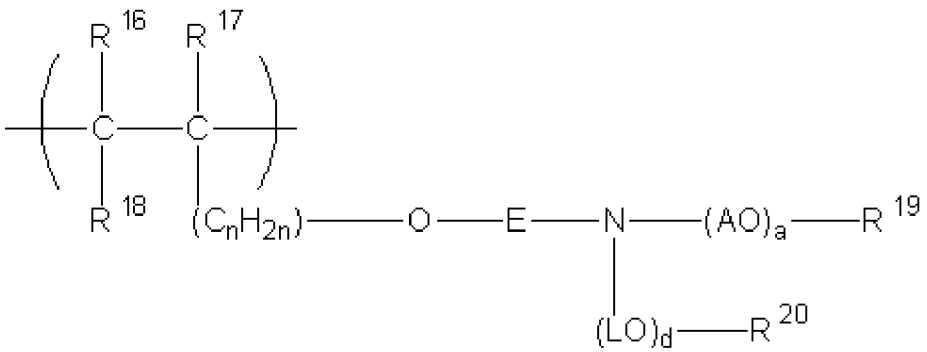
n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350;

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine nicht vorhandene Einheit, NH und/oder O, mit der Maßgabe, dass falls D eine nicht vorhandene Einheit ist: b = 0, 1, 2, 3 oder 4 sowie c = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei b + c = 3 oder 4, und mit der Maßgabe dass wenn D NH und/oder O ist: b = 0, 1, 2 oder 3, c = 0, 1, 2 oder 3, wobei b + c = 2 oder 3;

R^{15} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H, eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe, $CO-NH_2$, und/oder $COCH_3$;

(IIc)



mit

R^{16}, R^{17} sowie R^{18} jeweils gleich oder verschieden und unabhängig voneinander repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe;

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_6 Alkylengruppe, eine Cyclohexylgruppe, CH_2-C_6H_{10} und/oder ortho, meta oder para substituiert vorliegendes C_6H_4;

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder $CH_2CH(C_6H_5)$;

n gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch 0, 1, 2, 3, 4 und/oder 5;

L gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch C_xH_{2x} mit x = 2, 3, 4 und/oder 5 und/oder CH_2-$CH(C_6H_5)$;

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 5 bis 350;

d gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 350;

R^{19} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe,

R^{20} gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch H und/oder eine unverzweigte C_1 - C_4 Alkylgruppe.

9. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyethermakromonomerstruktureinheiten der Copolymere H und K jeweils durch Einpolymerisation der Polyethermakromonomere alkoxylierter Hydroxybutylvinylether und/oder alkoxyliertes Isoprenol und/oder alkoxylierter (Meth)allylalkohol und/oder vinyliertes Methylpolyalkylenglykol mit bevorzugt jeweils einer arithmetisch mittleren Zahl an Oxyalkylengruppen von 6 bis 300 erzeugt werden.

10. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere H und K jeweils die gleichen oder verschiedene Typen von Polyethermakromonomerstruktureinheiten und/oder Säuremonomerstruktureinheiten aufweisen.

11. Polymerkomposition nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass jeweils mindestens 45 Mol-%, bevorzugt mindestens 80 Mol-% aller Struktureinheiten der Copolymere H und K durch Einpolymerisieren von Säuremonomer und Polyethermakromonomer erzeugt werden.

12. Dispergiermittel enthaltend mindestens 30 Gew.-% Wasser sowie mindestens 10 Gew.-% der Polymerkomposition gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Dispergiermittel nach Anspruch 12, welches in Form einer wässrigen Lösung vorliegt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Polymerkomposition gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Dispergiermittels gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere H und K jeweils getrennt voneinander in wässriger Lösung hergestellt werden und anschließend die getrennt hergestellten Copolymere oder die getrennt hergestellten wässrigen Lösungen miteinander vermischt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Säuremonomer und Polyethermakromonomer durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Peroxid enthaltenden Redoxinitiatorsystems in wässrigen Lösung umgesetzt werden, wobei die Temperatur der wässrigen Lösung während der Polymerisation 10 bis 45 °C sowie der pH-Wert 3,5 bis 6,5 beträgt.

16. Verwendung einer Polymerkomposition gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel und/oder für latenthydraulische Bindemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/065787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L29/10 C08L33/02 C08L35/08 C04B24/26

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)
C08L 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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 924 174 A1 (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD [JP]) 23 June 1999 (1999-06-23) claim 1; tables 1,2	1-16
Y	WO 00/77058 A1 (SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]; ALBRECHT GERHARD [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 21 December 2000 (2000-12-21) claims 1,17; examples 1,4	1-16
Y	WO 2005/075529 A2 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE) 18 August 2005 (2005-08-18) cited in the application claims 1,18; examples 1,9	1-16
Y	EP 0 556 061 A1 (GRACE W R & CO [US]; NOF CORP [JP]) 18 August 1993 (1993-08-18) claims 1,2; table 3	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 document 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	Date of mailing of the international search report
11 March 2010	17/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Rodríguez, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/065787

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0924174 A1	23-06-1999	DE 69801737 D1	25-10-2001
		DE 69801737 T2	04-07-2002
		JP 3278391 B2	30-04-2002
		JP 11171619 A	29-06-1999
		US 6140440 A	31-10-2000
WO 0077058 A1	21-12-2000	AT 245173 T	15-08-2003
		AU 762434 B2	26-06-2003
		AU 4394900 A	02-01-2001
		CA 2375597 A1	21-12-2000
		DE 19926611 A1	14-12-2000
		DK 1189955 T3	10-11-2003
		EP 1189955 A1	27-03-2002
		ES 2203457 T3	16-04-2004
		HK 1044785 A1	07-11-2003
		JP 3411538 B2	03-06-2003
		JP 2000351820 A	19-12-2000
		PT 1189955 E	31-12-2003
		US 6777517 B1	17-08-2004
WO 2005075529 A2	18-08-2005	AT 411344 T	15-10-2008
		AU 2005209997 A1	18-08-2005
		BR PI0507444 A	10-07-2007
		CA 2554763 A1	18-08-2005
		CN 1997679 A	11-07-2007
		DE 102004005434 A1	25-08-2005
		EP 1711544 A2	18-10-2006
		ES 2311210 T3	01-02-2009
		JP 2007523235 T	16-08-2007
		KR 20070028310 A	12-03-2007
		US 2007161724 A1	12-07-2007
EP 0556061 A1	18-08-1993	AT 152436 T	15-05-1997
		AU 664812 B2	30-11-1995
		AU 3289193 A	19-08-1993
		CA 2089233 A1	15-08-1993
		CN 1077181 A	13-10-1993
		DE 69310227 D1	05-06-1997
		DE 69310227 T2	09-10-1997
		HK 1000506 A1	03-04-1998
		NZ 245872 A	26-07-1995
		SG 48866 A1	18-05-1998
		US 5362323 A	08-11-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/065787

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L29/10 C08L33/02 C08L35/08 C04B24/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 924 174 A1 (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD [JP]) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Anspruch 1; Tabellen 1,2	1-16
Y	WO 00/77058 A1 (SKW BAUCHEMIE GMBH [DE]; ALBRECHT GERHARD [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Ansprüche 1,17; Beispiele 1,4	1-16
Y	WO 2005/075529 A2 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 18. August 2005 (2005-08-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,18; Beispiele 1,9	1-16
Y	EP 0 556 061 A1 (GRACE W R & CO [US]; NOF CORP [JP]) 18. August 1993 (1993-08-18) Ansprüche 1,2; Tabelle 3	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" älteres Dokument, 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 anderen 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
11. März 2010	17/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Rodríguez, Luis

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/065787

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0924174 A1	23-06-1999	DE 69801737 D1	25-10-2001
		DE 69801737 T2	04-07-2002
		JP 3278391 B2	30-04-2002
		JP 11171619 A	29-06-1999
		US 6140440 A	31-10-2000
WO 0077058 A1	21-12-2000	AT 245173 T	15-08-2003
		AU 762434 B2	26-06-2003
		AU 4394900 A	02-01-2001
		CA 2375597 A1	21-12-2000
		DE 19926611 A1	14-12-2000
		DK 1189955 T3	10-11-2003
		EP 1189955 A1	27-03-2002
		ES 2203457 T3	16-04-2004
		HK 1044785 A1	07-11-2003
		JP 3411538 B2	03-06-2003
		JP 2000351820 A	19-12-2000
		PT 1189955 E	31-12-2003
		US 6777517 B1	17-08-2004
WO 2005075529 A2	18-08-2005	AT 411344 T	15-10-2008
		AU 2005209997 A1	18-08-2005
		BR PI0507444 A	10-07-2007
		CA 2554763 A1	18-08-2005
		CN 1997679 A	11-07-2007
		DE 102004005434 A1	25-08-2005
		EP 1711544 A2	18-10-2006
		ES 2311210 T3	01-02-2009
		JP 2007523235 T	16-08-2007
		KR 20070028310 A	12-03-2007
		US 2007161724 A1	12-07-2007
EP 0556061 A1	18-08-1993	AT 152436 T	15-05-1997
		AU 664812 B2	30-11-1995
		AU 3289193 A	19-08-1993
		CA 2089233 A1	15-08-1993
		CN 1077181 A	13-10-1993
		DE 69310227 D1	05-06-1997
		DE 69310227 T2	09-10-1997
		HK 1000506 A1	03-04-1998
		NZ 245872 A	26-07-1995
		SG 48866 A1	18-05-1998
		US 5362323 A	08-11-1994