

(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

30. März 2017 (30.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/050896 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 24/16 (2006.01) C04B 28/14 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01) C08F 293/00 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/072545

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. September 2016 (22.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15186755.3 24. September 2015 (24.09.2015) EP

(71) Anmelder: SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Zugerstrasse 50, 6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: WEIDMANN, Jürg; Kurzfeldstrasse 7, 8500
Frauenfeld (CH). HAMPEL, Christina; Jurastrasse 1,
5406 Rütihof (CH). ZIMMERMANN, Jörg; Jonas Furrer
Strasse 108, 8400 Winterthur (CH).

(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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: DISPERSANT FOR CALCIUM SULPHATE-BASED COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : DISPERGIERMITTEL FÜR CALCIUMSULFAT-BASIERTE ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to the use of a copolymer as a dispersant for binder compositions based on calcium sulfate, the copolymer having a polymer backbone and sidechains bound thereto, and at least one ionizable monomeric unit M1 and at least one sidechain-carrying monomeric unit M2, characterized in that the copolymer has, in a direction along the polymer backbone, a non-random distribution of the monomeric units M1 and/or of the monomeric units M2.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Copolymers als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat, wobei das Copolymer ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten umfasst und wenigstens eine ionisierbare Monomereinheit M1 sowie wenigstens eine Seitenketten-tragende Monomereinheit M2 vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats eine nicht-zufällige Verteilung der Monomereinheiten M1 und/oder der Monomereinheiten M2 aufweist.



WO 2017/050896 A1

Dispergiermittel für Calciumsulfat-basierte Zusammensetzungen

5 Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Copolymers als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat, wobei das Copolymer ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten umfasst und wenigstens eine ionisierbare Monomereinheit **M1** sowie wenigstens eine
10 Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** vorliegen. Weiter bezieht sich die Erfindung auf eine Bindemittelzusammensetzung mit einem Copolymer und auf einen daraus erhältlichen Formkörper.

Stand der Technik

Dispergiermittel oder Fließmittel werden in der Bauindustrie als Verflüssiger
15 oder wasserreduzierende Mittel für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wie z.B. Beton, Mörtel, Zemente, Gipse und Kalk, eingesetzt. Die Dispergiermittel sind im Allgemeinen organische Polymere, welche dem Anmachwasser zugesetzt oder als Feststoff den Bindemittelzusammensetzungen beigelegt werden. Dadurch können sowohl die Konsistenz der Bindemittelzusammensetzung während der Verarbeitung als auch die Eigenschaften in ausgehärtetem
20 Zustand in vorteilhafter Weise verändert werden.

Als besonders effektive Dispergiermittel bekannt sind beispielsweise Kammpolymere auf Polycarboxylatbasis (PCE). Solche Kammpolymere verfügen über ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten. Entsprechende Polymere sind z.B. in der EP 1 138 697 A1 (Sika AG) beschrieben.
25

Ebenfalls bekannt als Betonzusatzmittel sind Copolymermischungen wie sie z.B. in der EP 1 110 981 A2 (Kao) erwähnt sind. Die Copolymermischungen werden hergestellt, indem ethylenisch ungesättigte Monomere in einer freien

radikalischen Polymerisationsreaktion umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der beiden Monomere während dem Polymerisationsvorgang wenigstens einmal geändert wird.

Es hat sich aber gezeigt, dass die bekannten Betondispersiermittel nur bedingt
5 für Calciumsulfat-basierte Zusammensetzungen oder Gipszusammensetzungen eingesetzt werden können. Die bekannten Betondispersiermittel verzögern in derartigen Zusammensetzungen oft so stark, dass diese schlecht abbinden und/oder die gewünschte Verflüssigungsleistung nicht erreicht wird. Insbesondere bei der Herstellung von Gipsplatten sowie Estrichen werden hohe Anforderungen an die Dispersiermittel gestellt.
10

In diesem Zusammenhang beschreibt die WO 2012/028668 A1 (Sika Technology AG) beispielsweise einer Polymermischung aus zwei Polymeren, welche sich hinsichtlich des Säuregehalts unterscheiden und speziell für Gipszusammensetzungen geeignet sind. Derartige Dispersiermittel sind zwar durchaus
15 effektiv, bedingen aber insbesondere bei der Herstellung einen hohen Aufwand.

Es besteht daher nach wie vor Bedarf nach verbesserten Dispersiermitteln für Calciumsulfat-basierte Zusammensetzungen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

20 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die vorstehend genannten Nachteile zu überwinden. Insbesondere soll mit einem Dispersiermittel eine effektive Verflüssigung und gute Verarbeitung von Calciumsulfat-basierten Bindemittelzusammensetzungen ermöglicht werden. Im Besonderen soll das Dispersiermittel
25 das Abbindeverhalten der Calciumsulfat-basierten Bindemittelzusammensetzungen dabei möglichst wenig beeinträchtigen. Speziell sollen die eingesetzten Dispersiermittel das Abbinden der Calciumsulfat-basierten Bindemittelzusammensetzungen möglichst wenig oder gar nicht verzögern. Weiter ist erwünscht, ein Dispersiermittel vorzusehen, welches flexibel und kontrolliert pro-
30 duziert werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst werden kann.

Kern der Erfindung ist demnach die Verwendung eines Copolymers als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat, wobei das Copolymer ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten umfasst und wenigstens eine ionisierbare Monomereinheit **M1** sowie wenigstens eine Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats eine nicht-zufällige Verteilung der Monomereinheiten **M1** und/oder der Monomereinheiten **M2** aufweist.

Wie sich überraschenderweise gezeigt hat, können mit derartigen Copolymeren gute Verflüssigungswirkungen und zugleich relativ kurze Abbindezeiten in Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat erreicht werden. Zudem können die erfindungsgemäss eingesetzten Copolymere in effizienten Verfahren in unterschiedlichsten Modifikationen in zuverlässiger Art und Weise hergestellt werden.

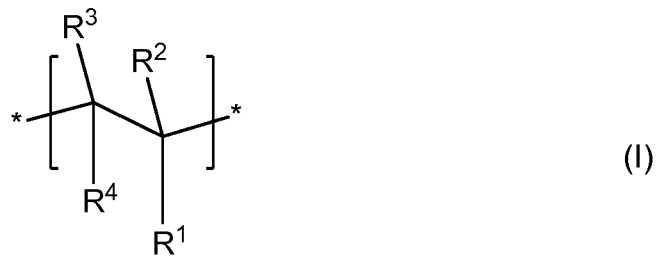
Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

20 **Wege zur Ausführung der Erfindung**

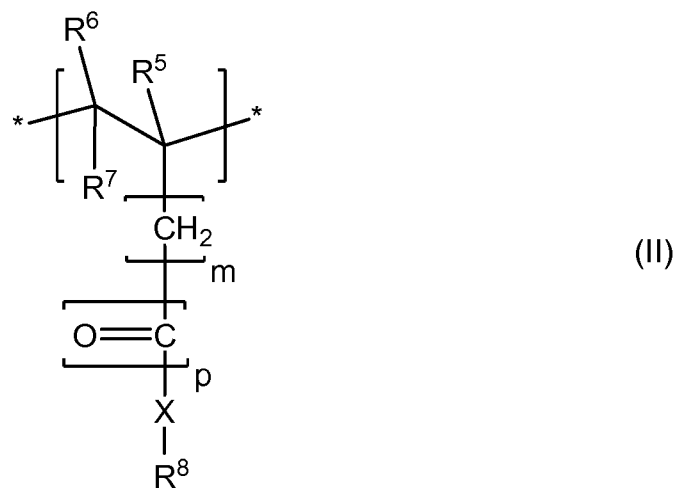
Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Copolymers als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat, wobei das Copolymer ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten umfasst und wenigstens eine ionisierbare Monomereinheit **M1** sowie wenigstens eine Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats eine nicht-zufällige Verteilung der Monomereinheiten **M1** und/oder der Monomereinheiten **M2** aufweist.

Copolymer

- Mit den Begriffen "ionisierbare Monomere" und "ionisierbare Monomereinheiten" sind insbesondere Monomere bzw. polymerisierte Monomere gemeint, welche bei einem pH-Wert > 10, insbesondere bei einem pH Wert > 12, in anionischer Form oder negativ geladen vorliegen. Dies sind insbesondere H-
- 5 Donor-Gruppen oder Säuregruppen. Besonders bevorzugt sind die ionisierbaren Gruppen Säuregruppen, wie z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Die Säuregruppen können auch als Anionen in deprotonierter Form oder als Salz mit einem Gegenion bzw. Kation vorliegen.
- 10 Unter einer "nicht-zufälligen Verteilung" wird vorliegend eine nicht-statistische Verteilung der Monomereinheiten **M1** und/oder der Monomereinheiten **M2** verstanden. Dies bedeutet, dass die ionisierbaren Monomereinheiten **M1** und/oder die Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** im Copolymer beispielsweise in wenigstens einem Abschnitt alternierend, blockartig und/oder in einer
- 15 Gradientenstruktur angeordnet sind. Bevorzugt weist das Copolymer wenigstens einem Abschnitt mit einer Gradientenstruktur und/oder einer Blockstruktur auf.
- Die Struktur der Copolymere kann z.B. durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) analysiert und bestimmt werden. Insbesondere durch
- 20 ¹³C-NMR-Spektroskopie lässt sich in an sich bekannter Weise aufgrund von Nachbargruppeneffekten im Copolymer und anhand von statistischen Auswertungen die Abfolge der Monomereinheiten im Copolymer bestimmen.
- Die ionisierbaren Monomereinheiten **M1** umfassen bevorzugterweise Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und/oder
- 25 Phosphonsäuregruppen.
- Die Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** beinhaltet insbesondere Polyalkylenoxidseitenketten, insbesondere Polyethylenoxid- und/oder Polypropylenoxidseitenketten.
- Insbesondere weisen die ionisierbaren Monomereinheiten **M1** eine Struktur
- 30 gemäß der Formel I aufweisen:



Die Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** verfügen bevorzugt über eine Struktur gemäss der Formel II:



5 wobei

R^1 , jeweils unabhängig voneinander, für $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_2\text{OM}$, $-\text{O-PO(OM)}_2$ und/oder $-\text{PO(OM)}_2$ steht,

R^2 , R^3 , R^5 und R^6 , jeweils unabhängig voneinander, für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,

10 R^4 und R^7 , jeweils unabhängig voneinander, für H, $-\text{COOM}$ oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,

oder wobei R^1 mit R^4 einen Ring bildet zu $-\text{CO-O-CO-}$,

M , unabhängig voneinander, H^+ , ein Alkalimetallion, ein Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt;

15

$m = 0, 1$ oder 2 ist,

$p = 0$ oder 1 ist,

X , jeweils unabhängig voneinander, für $-O-$ oder $-NH-$ steht,

R^8 für eine Gruppe der Formel $-[AO]_n-R^a$ steht,

- 5 wobei $A = C_2$ - bis C_4 -Alkylen, R^a für H , eine C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht,

und $n = 2 - 250$, insbesondere $10 - 200$ ist.

Ein Molverhältnis der Monomereinheiten **M1** zu den Monomereinheiten **M2** liegt mit Vorteil im Bereich von $0.5 - 16$, insbesondere $1 - 12$, bevorzugt $1.2 -$

- 10 8 , weiter bevorzugt $1.5 - 5$ oder $2 - 4$

Insbesondere sind $R^1 = COOM$, $R^2 = H$ oder CH_3 , $R^3 = R^4 = H$. Damit lässt sich das Copolymer auf der Basis von Acryl- oder Methacrylsäuremonomeren herstellen, was aus ökonomischer Sicht interessant ist. Zudem ergibt sich mit derartigen Copolymeren im vorliegenden Zusammenhang eine besonders gute

- 15 Dispergierwirkung.

Ebenfalls vorteilhaft sind $R^1 = COOM$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ und $R^4 = COOM$ sein. Entsprechende Copolymere lassen sich auf der Basis von Maleinsäuremonomeren herstellen.

- Die Gruppe X der ionisierbaren Monomereinheiten **M2** steht mit Vorteil bei wenigstens 75 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 90 Mol-%, speziell bei wenigstens 95 Mol-% oder wenigstens 99 Mol-% aller Monomereinheiten **M2** für $-O-$ (= Sauerstoffatom).

- Vorteilhafterweise sind $R^5 = H$ oder CH_3 , $R^6 = R^7 = H$ und $X = -O-$. Damit lassen sich die Copolymere z.B. ausgehend von (Meth)acrylsäureestern, Vinyl-,
25 (Meth)allyl- oder Isoprenolettern herstellen.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform stehen R^2 und R^5 jeweils für Mischungen aus $40 - 60$ Mol-% H und $40 - 60$ Mol-% $-CH_3$.

Gemäss weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist $R^1 = COOM$, $R^2 = H$, $R^5 = -CH_3$ und $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$.

Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform ist $R^1 = \text{COOM}$, $R^2 = R^5 = \text{H}$ oder $-\text{CH}_3$ und $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = \text{H}$.

Speziell geeignet sind Copolymere bei welchen $R^1 = \text{COOM}$ ist; R^2 und R^5 jeweils unabhängig voneinander, für H, $-\text{CH}_3$ oder Mischungen daraus stehen;
5 R^3 und R^6 jeweils unabhängig voneinander gleich H oder $-\text{CH}_3$ sind, bevorzugt H; R^4 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für H oder $-\text{COOM}$ stehen, bevorzugt für H.

Der Rest R^8 in den Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** besteht, bezogen auf sämtliche Reste R^8 der Monomereinheiten, insbesondere zu wenigstens 50 Mol-%, insbesondere wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens
10 95 Mol-% oder wenigsten 99 Mol-%, aus einem Polyethylenoxid.

Ein Anteil an Ethylenoxideinheiten bezogen auf sämtliche Alkylenoxideinheiten im Copolymer beträgt insbesondere mehr als 75 Mol-%, insbesondere mehr als 90 Mol-%, bevorzugt mehr als 95 Mol-% und im Speziellen 100 Mol-%.

Insbesondere weist R^8 im Wesentlichen keine hydrophoben Gruppen auf, insbesondere keine Alkylenoxide mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen. Damit ist insbesondere gemeint, dass ein Anteil an Alkylenoxiden mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen bezogen auf sämtliche Alkylenoxide weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 2 Mol-%, bevorzugt weniger als 1 Mol-% oder weniger
20 als 0.1 Mol-% beträgt. Im Besonderen liegen keine Alkylenoxide mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen vor oder deren Anteil beträgt 0 Mol-%.

R^a steht mit Vorteil für H und/oder eine Methylgruppe. Besonders vorteilhaft ist $A = \text{C}_2$ -Alkylen und R^a steht für H oder eine Methylgruppe.

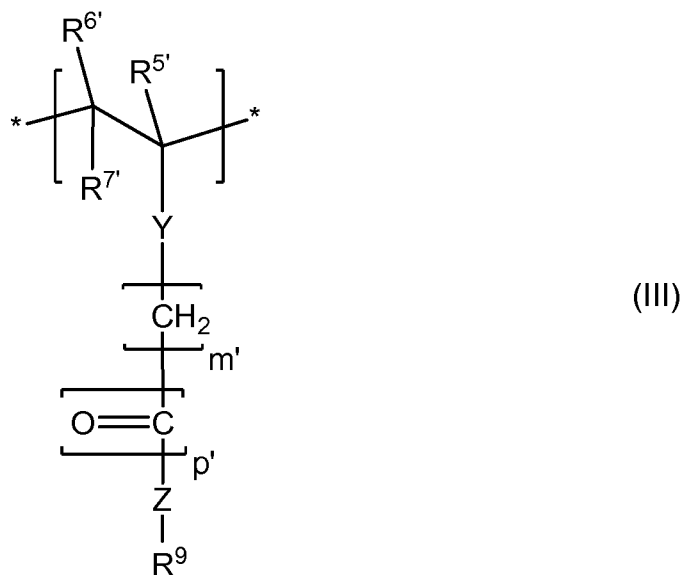
Insbesondere ist der Parameter $n = 10 - 150$, insbesondere $n = 15 - 100$, bevorzugt $n = 17 - 70$, im Speziellen $n = 19 - 45$ oder $n = 20 - 25$. Im Besonderen in den genannten Vorzugsbereichen werden dadurch ausgezeichnete Dispergierwirkungen erzielt.

Besonders bevorzugt sind Copolymere wobei $R^1 = \text{COOM}$ ist; R^2 und R^5 , unabhängig voneinander, für H, $-\text{CH}_3$ oder Mischungen daraus stehen; R^3 und
30 R^6 , unabhängig voneinander, für H oder $-\text{CH}_3$, bevorzugt für H, stehen; R^4 und R^7 , unabhängig voneinander, für H oder $-\text{COOM}$, bevorzugt für H, stehen; und

wobei X bei wenigstens 75 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 90 Mol-%, speziell bei wenigstens 99 Mol-% aller Monomereinheiten **M2** für -O- steht.

Weiter kann es vorteilhaft sein, wenn das Copolymer wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** umfasst, welche sich insbesondere von den Monomereinheiten **M1** und **M2** chemisch unterscheidet. Im Besonderen können mehrere unterschiedliche weitere Monomereinheiten **MS** vorliegen. Dadurch können die Eigenschaften des Copolymers weiter modifiziert und beispielsweise im Hinblick auf spezielle Anwendungen angepasst werden.

Besonders vorteilhaft ist die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** eine Monomereinheit der Formel III:



wobei $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, m' und p' gleich wie R^5 , R^6 , R^7 , m und p wie vorstehend beschrieben, definiert sind;

Y, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung oder -O- steht;

15 Z, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung, -O- oder -NH- steht;

R^9 , jeweils unabhängig voneinander, für eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Alkylarylgruppe, Arylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyalkylgruppe, jeweils mit 1 – 20 C-Atomen, steht.

Vorteilhaft sind z.B. weitere Monomereinheiten **MS** wobei $m' = 0$ ist, $p' = 0$ ist, Z und Y eine chemische Bindung darstellen und R^9 für eine Alkylarylgruppe mit 6 – 10 C-Atomen steht.

Auch geeignet sind insbesondere weitere Monomereinheiten **MS** bei welchen
5 $m' = 0$ ist, $p' = 1$ ist, Y für -O- steht, Z eine chemische Bindung darstellt und R^9 für eine Alkylgruppe mit 1 – 4 C-Atomen steht.

Weiter sind weitere Monomereinheiten **MS** geeignet wobei $m' = 0$ ist, $p' = 1$ ist, Y für eine chemische Bindung steht, Z für -O- steht und R^9 eine Alkylgruppe und/oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 – 6 C-Atomen darstellt.

10 Besonders vorteilhaft besteht die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** aus einpolymerisiertem Vinylacetat, Styrol und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat, insbesondere Hydroxyethylacrylat.

Im Besonderen ist die Polydispersität (= gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w / zahlengemittelttes Molekulargewicht M_n) des Copolymers < 1.5 , insbeson-
15 dere im Bereich von 1.0 – 1.4, speziell 1.1 – 1.3.

Ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w des gesamten Copolymers liegt insbesondere im Bereich von 10'000 – 150'000 g/mol, vorteilhafterweise 12'000 – 80'000 g/mol, speziell 12'000 – 50'000 g/mol. Im vorliegenden Zu-
sammenhang werden Molekulargewichte, wie das gewichtsgemittelte Moleku-
20 largewicht M_w oder das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n , durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit Polyethylenglycol (PEG) als Standard bestimmt. Diese Technik ist dem Fachmann an sich bekannt.

Beim Copolymer handelt es sich im Besonderen um ein Polymer mit im Wesentlichen linearer Struktur. Damit ist im Besonderen gemeint, dass sämtliche
25 Monomereinheiten des Copolymers in einer einzigen und/oder unverzweigten Polymerkette angeordnet sind. Im Speziellen verfügt das Copolymer nicht über eine sternförmige Struktur und/oder das Copolymer ist nicht Bestandteil eines verzweigten Polymers. Insbesondere ist das Copolymer nicht Bestandteil eines Polymers bei welchen an einem zentralen Molekül mehrere, insbesondere drei
30 oder mehr, in unterschiedliche Richtungen verlaufende Polymerketten angebracht sind.

Copolymere mit Gradientenstruktur

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer in wenigstens einem Abschnitt **AA** in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats bezüglich der ionisierbaren Monomereinheit **M1** und/oder bezüglich der Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** eine Gradientenstruktur auf.

Mit anderen Worten liegt beim erfindungsgemässen Copolymer im wenigstens einen Abschnitt **AA** in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats bezüglich der ionisierbaren Monomereinheit **M1** und/oder bezüglich der Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** ein Konzentrationsgradient vor.

- 10 Der Begriff "Gradientenstruktur" oder "Konzentrationsgradient" steht vorliegend insbesondere für eine kontinuierliche Änderung der lokalen Konzentration einer Monomereinheit in wenigstens einem Abschnitt in einer Richtung entlang des Rückgrats des Copolymers. Eine andere Bezeichnung für "Konzentrationsgradient" ist "Konzentrationsgefälle".
- 15 Der Konzentrationsgradient kann z.B. im Wesentlichen konstant sein. Dies entspricht einer linearen Ab- oder Zunahme der lokalen Konzentration der jeweiligen Monomereinheit im wenigstens einen Abschnitt **AA** entlang der Richtung des Rückgrats des Copolymers. Es ist aber möglich, dass sich der Konzentrationsgradient entlang der Richtung des Rückgrats des Copolymers ändert.
- 20 In diesem Fall liegt eine nichtlineare Ab- oder Zunahme der lokalen Konzentration der jeweiligen Monomereinheit vor. Der Konzentrationsgradient erstreckt sich dabei insbesondere über wenigstens 10, insbesondere wenigstens 14, bevorzugt wenigstens 20 oder wenigstens 40, Monomereinheiten des Copolymers.
- 25 Im Gegensatz dazu werden abrupte bzw. sprunghafte Konzentrationsänderungen von Monomeren, wie sie z.B. bei Blockcopolymeren auftreten, nicht als Konzentrationsgradient bezeichnet.

Der Ausdruck "lokale Konzentration" bezeichnet im vorliegenden Zusammenhang die Konzentration eines bestimmten Monomers an einer vorgegebenen Stelle des Polymerrückgrats. In der Praxis lässt sich die lokale Konzentration bzw. der Mittelwert der lokalen Konzentration z.B. durch Bestimmung der Mo-

monomerumsätze während der Herstellung des Copolymers ermitteln. Hierbei können die in einem bestimmten Zeitraum umgesetzten Monomere ermittelt werden. Die gemittelte lokale Konzentration entspricht dabei insbesondere dem Verhältnis des Molanteils eines bestimmten im betrachteten Zeitraum um-

5 gesetzten Monomers zur Gesamtmolmenge der im betrachteten Zeitraum umgesetzten Monomere.

Die Umsätze der Monomere können z.B. mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), und unter Berücksichtigung der eingesetzten Mengen an Monomeren in an sich

10 bekannter Weise bestimmt werden. Die Struktur der Copolymere kann auch wie vorstehend dargelegt durch ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

Das Copolymer kann auch mehr als einen Abschnitt **AA** mit einer Gradientenstruktur aufweisen, insbesondere zwei, drei, vier oder noch mehr Abschnitte

15 **AA**, welche z.B. hintereinander angeordnet sind. Falls vorhanden, können in den verschiedenen Abschnitten **AA** jeweils unterschiedliche Gradientenstrukturen oder Konzentrationsgefälle vorliegen.

Bevorzugt nimmt in dem wenigstens einen Abschnitt **AA** eine lokale Konzentration der wenigstens einen ionisierbaren Monomereinheit **M1** entlang des Polymerrückgrats kontinuierlich zu, während eine lokale Konzentration der wenigstens einen Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** entlang des Polymerrückgrats kontinuierlich abnimmt, oder umgekehrt.

20

Eine lokale Konzentration der ionisierbaren Monomereinheit **M1** am ersten Ende des wenigstens einen Abschnitts **AA** ist insbesondere geringer als am

25 zweiten Ende des Abschnitts **AA**, während eine lokale Konzentration der Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** am ersten Ende des Abschnitts **AA** grösser ist als am zweiten Ende des Abschnitts **AA**, oder umgekehrt.

Insbesondere gilt, dass bei einer Aufteilung des wenigstens einen Abschnitts **AA** in 10 gleich lange Unterabschnitte, die gemittelte lokale Konzentration der

30 wenigstens einen ionisierbaren Monomereinheit **M1** in den jeweiligen Unterabschnitten entlang des Polymerrückgrats in wenigstens 3, insbesondere in we-

nigstens 5 oder 8, aufeinanderfolgenden Unterabschnitten zunimmt, während die gemittelte lokale Konzentration der wenigstens einen Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** in den jeweiligen Unterabschnitten entlang des Polymerrückgrats in wenigstens 3, insbesondere in wenigstens 5 oder 8, aufeinanderfolgenden Unterabschnitten abnimmt, oder umgekehrt.

Im Speziellen ist dabei eine Zunahme oder Abnahme der gemittelten lokalen Konzentration der wenigstens einen ionisierbaren Monomereinheit **M1** in den aufeinanderfolgenden Unterabschnitten im Wesentlichen konstant, während mit Vorteil eine Abnahme oder Zunahme der gemittelten lokalen Konzentration der wenigstens einen Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** in den aufeinanderfolgenden Unterabschnitten im Wesentlichen ebenfalls konstant ist.

Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform weist der wenigstens eine Abschnitt **AA** mit der Gradientenstruktur, bezogen auf eine Gesamtlänge des Polymerrückgrats, eine Länge von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%, auf.

Vorteilhafterweise weist der wenigstens eine Abschnitt **AA**, bezogen auf eine Gesamtanzahl an Monomereinheiten im Polymerrückgrat, einen Anteil von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%, an Monomereinheiten auf.

Im Besonderen verfügt der wenigstens eine Abschnitt **AA**, bezogen auf das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des gesamten Copolymers, über einen Gewichtsanteil von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%.

Damit kommt der Abschnitt **AA** mit dem Konzentrationsgradienten bzw. der Gradientenstruktur im besonderen Masse zum Tragen.

Der wenigstens eine Abschnitt **AA** mit dem Konzentrationsgradienten umfasst mit Vorteil 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25 Monomereinheiten **M1** und 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25, Monomereinheiten **M2**.

Insbesondere besteht das Copolymer zu wenigstens 50 Mol-%, im Besonderen wenigstens 75 Mol-%, speziell wenigstens 90 Mol-% oder 95 Mol-%, aus ioni-

sierbaren Monomereinheiten **M1** und Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2**.

Vorteilhaft ist es, wenn wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol-%
5 oder wenigstens 95 Mol-%, der ionisierbaren Monomereinheiten **M1** im wenigstens einen Abschnitt **AA**, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, vorliegen.

Ebenfalls vorteilhaft liegen wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol-% oder wenigstens 95 Mol-%, der Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2**
10 im wenigstens einen Abschnitt, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, vor.

Speziell bevorzugt gelten die beiden letzten vorgenannten Bedingungen gleichzeitig.

In einer anderen vorteilhaften Ausführungsform verfügt das Copolymer zusätzlich zum wenigstens einen Abschnitt **AA**, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, über einen weiteren Abschnitt **AB**, wobei über den gesamten Abschnitt **AB** im Wesentlichen eine konstante lokale Konzentration der Monomere und/oder eine statistischen oder zufällige Verteilung der Monomere vorliegt. Abschnitt **AB** kann z.B. aus Monomeren einer einzigen Sorte bestehen oder aus mehreren unterschiedlichen Monomeren, welche statistisch verteilt sind.
15 Im Abschnitt **AB** liegt jedoch insbesondere keine Gradientenstruktur bzw. kein Konzentrationsgradient entlang dem Polymerrückgrat vor.
20

Das Copolymer kann auch mehr als einen weiteren Abschnitt **AB** aufweisen, z.B. zwei, drei, vier oder noch mehr Abschnitte **AB**, welche sich in chemischer und/oder struktureller Hinsicht unterscheiden können.

25 Bevorzugt schliesst der wenigstens eine Abschnitt **AA** unmittelbar an den weiteren Abschnitt **AB** an.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass derartige Copolymere im Hinblick auf die Verflüssigungswirkung und die Aufrechterhaltung derselben über die Zeit unter Umständen noch vorteilhafter sind.

30 Insbesondere umfasst der weitere Abschnitt **AB** ionisierbare Monomereinheiten **M1** und/oder Seitenketten-tragende Monomereinheiten **M2**.

Bezogen auf sämtliche darin enthaltenen Monomereinheiten umfasst der weitere Abschnitt **AB** in einer Ausführungsform der Erfindung z.B. vorteilhafterweise wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol.-% oder wenigstens 95 Mol-%, ionisierbare Monomereinheiten **M1**. Ein allenfalls vorhandener Anteil von Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** im weiteren Abschnitt **AB** ist dabei insbesondere kleiner als 25 Mol-%, speziell kleiner als 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol.-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M1** im weiteren Abschnitt. Insbesondere liegen im weiteren Abschnitt **AB** keine Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** vor.

Gemäss einer weiteren und besonders vorteilhaften Umsetzung der Erfindung umfasst der weitere Abschnitt **AB**, bezogen auf sämtliche darin enthaltenen Monomereinheiten, wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-% im Besonderen wenigstens 90 Mol.-% oder wenigstens 95 Mol-%, Seitenketten-tragende Monomereinheiten **M2**. In diesem Fall ist ein allenfalls vorhandener Anteil von ionisierbaren Monomereinheiten **M1** im weiteren Abschnitt **AB** im Besonderen kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol.-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M2** im weiteren Abschnitt **AB**. Insbesondere liegen im weiteren Abschnitt **AB** keine ionisierbaren Monomereinheiten **M1** vor.

Es hat sich als zweckmässig erweisen, dass der weitere Abschnitt **AB** insgesamt 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25 Monomereinheiten umfasst. Dabei handelt es sich insbesondere um ionisierbare Monomereinheiten **M1** und/oder Seitenketten-tragende Monomereinheiten **M2**.

Ein Verhältnis der Anzahl Monomereinheiten im wenigstens einen Abschnitt **AA** mit Gradientenstruktur zur Anzahl Monomereinheiten im wenigstens einen weiteren Abschnitt **AB** mit der im Wesentlichen konstanten lokalen Konzentration liegt mit Vorteil im Bereich von 99:1 – 1:99, insbesondere 10:90 – 90:10, bevorzugt 80:20 – 20:80, speziell 70:30 – 30:70.

Falls vorhanden, kann die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** Bestandteil des wenigstens einen Abschnitts **AA** und/oder des weiteren Abschnitts **AB** sein. Auch möglich ist es, dass die wenigstens eine weitere Mo-

Monomereinheit **MS** Bestandteil eines zusätzlichen Abschnitts des Copolymers ist. Insbesondere können in den verschiedenen Abschnitten unterschiedliche weitere Monomereinheiten **MS** vorliegen.

Falls im wenigstens einen Abschnitt **AA** vorhanden, weist die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** im wenigstens einen Abschnitt **AA** mit Vorteil einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im ersten Abschnitt **AA**, auf.

Sofern im weiteren Abschnitt **AB** vorhanden weist die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** im weiteren Abschnitt **AB** insbesondere einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-% oder 50 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im weiteren Abschnitt **AB**, auf.

Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform ist im wenigstens einen Abschnitt **AA** und/oder im weiteren Abschnitt **AB** die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** mit einem Anteil von Anteil von 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im jeweiligen Abschnitt, vorhanden.

Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform besteht das Copolymer aus dem wenigstens einen Abschnitt **AA**. Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform besteht das Copolymer aus dem wenigstens einen Abschnitt **AA** und dem weiteren Abschnitt **AB**. Insbesondere im letzteren Fall resultieren sehr gute und lange anhaltende Verflüssigungswirkungen.

Es ist aber beispielsweise auch möglich, dass das Copolymer, wenigstens zwei unterschiedliche Abschnitte **AA** und/oder wenigstens zwei unterschiedliche weitere Abschnitte **AB** enthält.

Ein besonders vorteilhaftes Copolymer weist wenigstens eines oder mehrere der folgenden Merkmale auf:

- i) Das Copolymer besteht zu wenigstens 75 Mol-%, speziell wenigstens 90 Mol-% oder 95 Mol-%, aus ionisierbaren Monomereinheiten **M1** und Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2**;

- ii) Das Copolymer umfasst oder besteht aus wenigstens einem Abschnitt **AA** und einen weiteren Abschnitt **AB**;
 - iii) Der weitere Abschnitt **AB** umfasst Seitenketten-tragende Monomereinheiten **M2**, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-% im Besonderen wenigstens 90 Mol.-% oder wenigstens 95 Mol-%, bezogen auf sämtliche im Abschnitt **AB** enthaltenen Monomereinheiten. Ein allenfalls vorhandener Anteil von ionisierbaren Monomereinheiten **M1** im weiteren Abschnitt **AB** ist kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M2** im weiteren Abschnitt **AB**.
 - iv) Ein Molverhältnis der Monomereinheiten **M1** zu den Monomereinheiten **M2** im Copolymer liegt im Bereich von 0.5 – 6, bevorzugt 0.8 – 3.5;
 - v) R^1 steht für COOM;
 - vi) R^2 und R^5 stehen für H oder CH_3 , bevorzugt CH_3 ;
 - vii) $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;
 - viii) $m = 0$ und $p = 1$;
 - ix) $X = -O-$
 - x) $A = C_2$ -Alkylen und $n = 10 - 150$, bevorzugt $15 - 50$;
 - xi) $R^a = H$ oder $-CH_3$, bevorzugt CH_3 ;
- Speziell bevorzugt ist ein Copolymer, bestehend aus den Abschnitten **AA** und **AB**, welches zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Copolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Copolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert.

25 Copolymer mit Blockstruktur

Ebenfalls vorteilhaft ist ein Copolymer umfassend wenigstens einen ersten Block **A** und wenigstens einen zweiten Block **B**, wobei der erste Block **A** eine ionisierbare Monomereinheit **M1** der Formel I aufweist und der und der zweite Block **B** eine Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** der Formel II aufweist.

Insbesondere ist dabei ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomereinheiten **M2** im ersten Block **A** kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, ist, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M1** im ersten Block **A** und ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomereinheiten **M1** im zweiten Block **B** ist
5 kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M2** im zweiten Block **B**.

Im erfindungsgemässen Copolymer können mehrere unterschiedliche Monomereinheiten **M1** der Formel I und/oder mehrerer unterschiedliche Monomereinheiten **M2** der Formel II vorliegen.

10 Die Monomereinheiten **M1** und allfällige weitere Monomereinheiten im ersten Block **A** liegen insbesondere statistisch oder zufällig verteilt vor. Ebenso liegen die Monomereinheiten **M2** und allfällige weitere Monomereinheiten im zweiten Block **B** insbesondere statistisch oder zufällig verteilt vor.

Mit anderen Worten liegt der wenigstens eine Block **A** und/oder der wenigstens
15 eine Block **B** bevorzugt jeweils als Teilpolymer mit zufälliger Monomerenverteilung vor.

Der wenigstens eine erste Block **A** umfasst mit Vorteil aus 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25, Monomereinheiten **M1** und/oder der wenigstens eine zweite Block **B** umfasst 5 – 70, insbesondere 7 – 50, bevorzugt 20 – 40,
20 Monomereinheiten **M2**.

Bevorzugt ist ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomereinheiten **M2** im ersten Block **A** kleiner als 15 Mol-%, insbesondere kleiner als 10 Mol-%, speziell kleiner als 5 Mol-% oder kleiner als 1 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M1** im ersten Block **A**. Zudem ist ein allenfalls vorhandener Anteil
25 von Monomereinheiten **M1** im zweiten Block **B** mit Vorteil kleiner als 15 Mol-%, insbesondere kleiner als 10 Mol-%, speziell kleiner als 5 Mol-% oder kleiner als 1 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M2** im zweiten Block **B**. Mit Vorteil sind beide Bedingungen zugleich erfüllt.

Speziell vorteilhaft ist beispielsweise ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomereinheiten **M2** im ersten Block **A** kleiner als 15 Mol-% (bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M1** im ersten Block **A**) und ein allenfalls vorhandener
30

Anteil von Monomereinheiten **M1** im zweiten Block **B** ist kleiner als 10 Mol-%, (bezogen auf sämtliche Monomereinheiten **M2** im zweiten Block **B**).

Damit liegen die Monomereinheiten **M1** und **M2** im Wesentlichen räumlich getrennt vor, was der Dispergierwirkung des Copolymers zu Gute kommt und im
5 Hinblick auf die Verzögerungsproblematik vorteilhaft ist.

Der erste Block **A** besteht bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im ersten Block **A** im Besonderen zu wenigstens 20 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, speziell wenigstens 75 Mol-% oder wenigstens 90 Mol-%, aus Monomereinheiten **M1** der Formel I. Der zweite Block **B** besteht bezogen auf sämtli-
10 che Monomereinheiten im zweiten Block **B** vorteilhafterweise zu wenigstens 20 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, speziell wenigstens 75 Mol-% oder wenigstens 90 Mol-%, aus Monomereinheiten **M2** der Formel II.

Ein Molverhältnis der Monomereinheiten **M1** zu den Monomereinheiten **M2** im Copolymer liegt insbesondere im Bereich von 0.5 – 6, insbesondere 0.7 – 4, bevorzugt 0.9 – 3.8, weiter bevorzugt 1.0 – 3.7 oder 2 – 3.5. Dadurch wird eine
15 optimale Dispergierwirkung in mineralischen Bindemittelzusammensetzungen erreicht.

Weiter kann es vorteilhaft sein, wenn das Copolymer wenigstens eine wie vorstehend beschriebenen weitere Monomereinheit **MS** umfasst. Im Besonderen
20 können mehrere unterschiedliche weitere Monomereinheiten **MS** vorliegen. Dadurch können die Eigenschaften des Copolymers weiter modifiziert und beispielsweise im Hinblick auf spezielle Anwendungen angepasst werden.

Die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** kann Bestandteil des ersten Blocks **A** und/oder des zweiten Blocks **B** sein. Auch möglich ist es, dass die
25 wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** Bestandteil eines zusätzlichen Blocks des Blockcopolymers ist. Insbesondere können in den verschiedenen Blöcken unterschiedliche Monomereinheiten **MS** vorliegen.

Falls im ersten Block **A** vorhanden, weist die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** im ersten Block **A** mit Vorteil einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Mo-
30 nomereinheiten im ersten Block **A**, auf.

Sofern im zweiten Block **B** vorhanden weist die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** im zweiten Block **B** insbesondere einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-% oder 50 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im zweiten Block **B**, auf.

- 5 Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform ist im ersten Block **A** und/oder im zweiten Block **B** die wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** mit einem Anteil von Anteil von 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im jeweiligen Block, vorhanden.

- Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist zwischen dem ersten
10 Block **A** und dem zweiten Block **B** wenigstens ein weiterer Block **C** angeordnet, welcher sich vom ersten und vom zweiten Block chemisch und/oder strukturell unterscheidet.

- Vorteilhafterweise umfasst der wenigstens eine weitere Block **C** Monomereinheiten **MS** wie vorstehend beschrieben oder er besteht daraus. Es können
15 aber zusätzlich oder anstelle der Monomereinheiten **MS** auch weitere Monomereinheiten vorliegen.

- Insbesondere besteht der wenigstens eine weitere Block **C** zu wenigstens 50 Mol-%, insbesondere wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 90 Mol-% oder wenigstens 95 Mol-% aus Monomereinheiten **MS** wie vorstehend be-
20 schrieben.

Gemäss einer besonders vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich beim erfindungsgemässen Blockcopolymer um ein Diblockcopolymer, bestehend aus einem Block **A** und einem Block **B**.

- Ebenfalls geeignet sind Blockcopolymere, welche wenigstens zwei Blöcke des
25 ersten Blocks **A** und/oder wenigstens zwei Blöcke des zweiten Blocks **B** enthalten. Insbesondere handelt es sich dabei um Blockcopolymere, welche den ersten Block **A** zweimal enthalten und den zweiten Block **B** einmal oder Blockcopolymere welche den ersten Block **A** einmal enthalten und den zweiten Block **B** zweimal. Solche Blockcopolymer liegen insbesondere als Triblockco-
30 polymere, Tetrablockcopolymere oder Pentablockcopolymere vor, bevorzugt Triblockcopolymere. Bei den Tetrablockcopolymeren und den Pentablockcopolymere-

lymeren sind ein oder zwei weitere Blöcke vorhanden, beispielsweise Blöcke vom Typ Block **C** wie sie vorstehend beschrieben sind.

Ein besonders vorteilhaftes Blockcopolymer weist wenigstens eines oder mehrere der folgenden Merkmale auf:

- 5 i) Block **A** weist 7 – 40, insbesondere 10 – 25, Monomereinheiten **M1** auf und Block **B** weist 7 – 50, insbesondere 20 – 40, Monomereinheiten **M2** auf.
- ii) Der erste Block **A** besteht bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im ersten Block **A** zu wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 90 Mol-%,
10 aus Monomereinheiten **M1** der Formel I;
- iii) Der zweite Block **B** besteht bezogen auf sämtliche Monomereinheiten im zweiten Block **B** zu wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 90 Mol-%, aus Monomereinheiten **M2** der Formel II;
- iv) Ein Molverhältnis der Monomereinheiten **M1** zu den Monomereinheiten **M2**
15 im Blockcopolymer liegt im Bereich von 0.5 – 6, bevorzugt 0.8 – 3.5;
- v) R^1 steht für COOM;
- vi) R^2 und R^5 stehen für H oder CH_3 , bevorzugt CH_3 ;
- vii) $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$;
- viii) $m = 0$ und $p = 1$;
- 20 ix) $X = -O-$
- x) $A = C_2$ -Alkylen und $n = 10 - 150$, bevorzugt $15 - 50$;
- xi) $R^a = H$ oder $-CH_3$, bevorzugt CH_3 ;

Speziell bevorzugt ist ein Diblockcopolymer, bestehend aus den Blöcken **A** und **B**, welches zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Diblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi)
25 aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Diblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert.

Ebenfalls vorteilhaft ist ein Triblockcopolymer, bestehend aus den Blöcken **A**, **B** und **C**, insbesondere in der Abfolge A-C-B, wobei das Triblockcopolymer

zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Triblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Triblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert. Block **C** umfasst dabei mit
5 Vorteil Monomereinheiten **MS** wie sie vorstehend beschrieben wurden oder Block **C** besteht daraus.

In einer speziellen Ausführungsform ist in diesen Diblockcopolymeren oder Triblockcopolymeren zudem in Block **A** und **B** zusätzlich eine weitere Monomereinheit **MS** wie sie vorstehend beschrieben wurde, insbesondere eine weitere
10 Monomereinheit **MS** der Formel III, enthalten.

Herstellung von Copolymeren

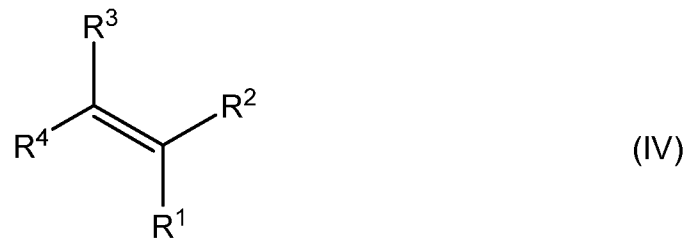
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers, insbesondere eines Copolymers wie es vorstehend beschrieben ist, wobei ionisierbare Monomere **m1** und Seitenketten-tragende
15 Monomere **m2** unter Ausbildung einer nicht-zufälligen Verteilung der ionisierbaren Monomere **m1** und/oder der Seitenketten-tragende Monomere **m2** zusammen polymerisiert werden.

Die ionisierbaren Monomere **m1** entsprechen nach erfolgter Polymerisation dabei den oben genannten ionisierbaren Monomereinheiten **M1** des Copolymers. Ebenso entsprechen die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** nach
20 erfolgter Polymerisation den oben beschriebenen Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2**.

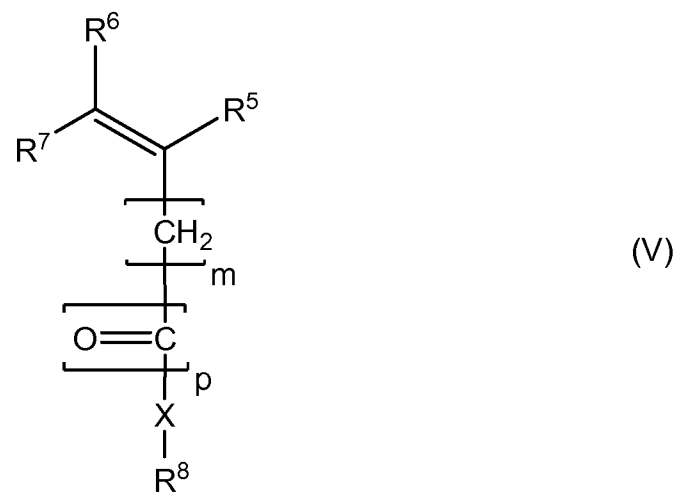
Die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** beinhalten insbesondere Polyalkylenoxidseitenketten, bevorzugt Polyethylenoxid- und/oder Polypropylenoxid-
25 seitenketten.

Die ionisierbaren Monomere **m1** umfassen bevorzugterweise Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen.

Insbesondere weisen die ionisierbaren Monomere **m1** eine Struktur gemäss
30 der Formel IV aufweisen:

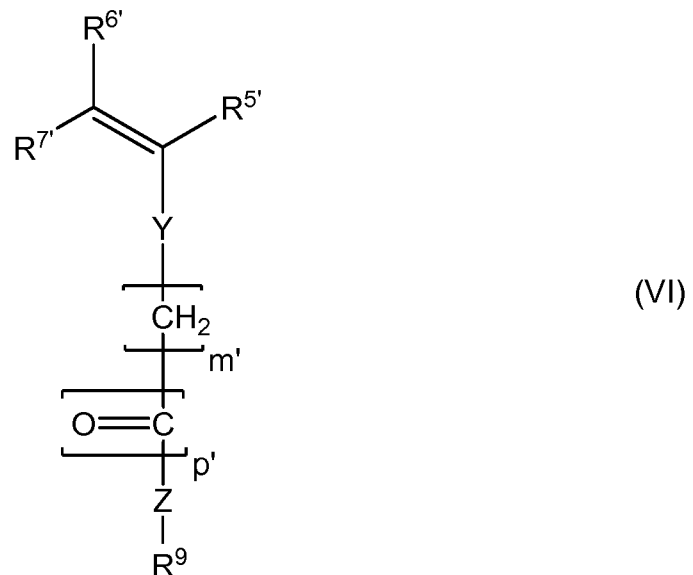


Die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** verfügen bevorzugt über eine Struktur gemäss der Formel V:



- 5 wobei die Gruppen $\text{R}^1 - \text{R}^8$, X sowie die Parameter m und p wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Copolymer beschrieben, definiert sind.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt während der Polymerisation wenigstens ein weiteres Monomer **ms** vor, welches polymerisiert wird, wobei es sich insbesondere um ein Monomer der Formel VI handelt:



wobei $\text{R}^{5'}$, $\text{R}^{6'}$, $\text{R}^{7'}$, R^9 , Y , Z , m' und p' wie vorstehend beschrieben, definiert sind.

Die Herstellung des Copolymers erfolgt insbesondere durch eine lebende freie radikalische Polymerisation.

- 5 Eine radikalische Polymerisation kann grundsätzlich in drei Schritte aufgeteilt werden: Initiierung, Wachstum und Termination.

Die "lebende freie radikalische Polymerisation" wird auch als "kontrollierte freie radikalische Polymerisation" bezeichnet und ist dem Fachmann in anderen Zusammenhängen an sich bekannt. Der Begriff steht für Kettenwachstumsprozesse, bei denen im Wesentlichen keine Kettenabbruchsreaktionen (Transfer und Terminierung) stattfinden. Die lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt somit im Wesentlichen unter Abwesenheit von irreversiblen Übertragungs- oder Abbruchsreaktionen. Diese Kriterien können beispielsweise erfüllt werden, wenn der Polymerisationsinitiator schon sehr früh während der Polymerisation verbraucht ist und ein Austausch zwischen den verschiedenen reaktiven Spezies geben ist, der mindestens so schnell abläuft wie die Kettenfortpflanzung selbst. Die Zahl der aktiven Kettenenden bleibt während der Polymerisation insbesondere im Wesentlichen konstant. Dadurch wird ein im Wesentlichen zeitgleiches und während dem gesamten Polymerisationsprozess anhaltendes Wachstum der Ketten ermöglicht. Dies ergibt entsprechend eine enge Molekulargewichtsverteilung bzw. Polydispersität.

Mit anderen Worten zeichnet sich die kontrollierte radikalische Polymerisation oder die lebend radikalische Polymerisation im Besonderen durch reversible oder gar fehlende Abbruch- oder Übertragungsreaktionen aus. Nach der Initiierung bleiben demnach die aktiven Zentren während der ganzen Reaktion erhalten. Alle Polymerketten werden gleichzeitig gebildet (initiiert) und wachsen kontinuierlich über die gesamte Zeit. Die radikalische Funktionalität des aktiven Zentrums bleibt im Idealfall auch noch nach vollständigem Umsatz der zu polymerisierenden Monomere erhalten. Diese besondere Eigenschaft der kontrollierten Polymerisationen ermöglicht es, durch sequenzielle Zugabe von verschiedenen Monomeren wohldefinierte Strukturen wie Gradienten- oder Blockcopolymere herzustellen.

Im Gegensatz dazu laufen bei der herkömmlichen freien radikalischen Polymerisation wie sie z.B. in der EP 1 110 981 A2 (Kao) beschrieben ist, alle drei Schritte (Initiierung, Wachstum und Termination) parallel ab. Die Lebensdauer der aktiven, wachsenden Ketten ist jeweils sehr gering und die Monomerkonzentration während des Kettenwachstums einer Kette bleibt im Wesentlichen konstant. Die so gebildeten Polymerketten verfügen über keine aktiven Zentren die für eine Anlagerung weiterer Monomere geeignet sind. Dieser Mechanismus lässt also keine Kontrolle über die Struktur der Polymere zu. Die Darstellung von Gradienten- oder Blockstrukturen mittels konventioneller freier radikalischer Polymerisation ist daher üblicherweise nicht möglich (siehe z.B. "Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften"; Autoren: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; Verlag: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6 sowie "Fundamentals of Controlled/living Radical Polymerization"; Verlag: Royal Society of Chemistry; Editoren: Tsarevsky, Sumerlin; ISBN: 978-1-84973-425-7).

Somit unterscheidet sich die "lebende freie radikalische Polymerisation" klar von der herkömmlichen "freien radikalischen Polymerisation" bzw. der nicht lebend bzw. nicht kontrolliert durchgeführten freien Polymerisation. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation durch Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT), Nitroxid-

vermittelte Polymerisation (NMP) und/oder Atomtransfer-Radikal-Polymerisation (ATRP).

Bei der reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation wird die Kontrolle der Polymerisation durch eine reversible Kettenübertragungsreaktionen erreicht. Konkret addiert eine wachsende Radikalkette ein sogenannte RAFT-Agens, was zur Bildung eines intermediären Radikals führt. Das RAFT-Agens fragmentiert sodann und zwar so, dass erneut ein RAFT-Agens und ein für die Propagation zur Verfügung stehendes Radikal zurückgebildet werden. Auf diese Weise wird die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt. Die durchschnittliche Kettenlänge des gebildeten Polymers ist proportional zur RAFT-Agens Konzentration sowie zum Reaktionsumsatz. Als RAFT-Agentien werden insbesondere organische Schwefelverbindungen verwendet. Im Besonderen geeignet sind Dithioester, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und/oder Xanthate. Die Initiierung der Polymerisation kann auf konventionellem Weg mittels Initiatoren oder thermischer Selbstinitiierung erfolgen.

Bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation reagieren Nitroxide mit dem aktiven Kettenende reversibel zu einer sogenannten schlafenden Spezies. Das Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Kettenenden liegt stark auf der Seite der schlafenden Spezies, wodurch die Konzentration an aktiver Spezies sehr gering ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei aktive Ketten treffen und abbrechen wird somit minimiert. Als NMP-Agens geeignet ist z.B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO).

Bei der Atomtransfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) wird die Konzentration freier Radikale durch Zusatz eines Übergangsmetallkomplexes und eines kontrollierenden Agens (Halogen-basiert) soweit erniedrigt wird, dass Kettenabbruchreaktionen, wie Disproportionierung oder Rekombination, weitestgehend zurückgedrängt werden.

Im vorliegenden Zusammenhang hat sich die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT) als besonders bevorzugt herausgestellt.

Besonders bevorzugt wird als Initiator für die Polymerisation eine Azoverbindung und/oder ein Peroxid als Radikalstarter eingesetzt, wobei es sich um wenigstens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dibenzoylperoxid (DBPO), Di-tert-butylperoxid, Diacetylperoxid, Azobisisobutyronitril (AIBN), α,α' -Azodiisobutyramidin dihydrochlorid (AAPH) und/oder Azo-bis-isobutyramidin (AIBA) handelt.

Falls die Polymerisation in einer wässrigen Lösung oder in Wasser erfolgt, wird mit Vorteil α,α' -Azodiisobutyramidin dihydrochlorid (AAPH) als Initiator verwendet.

10 Zur Kontrolle der Polymerisation werden insbesondere ein oder mehrere Vertreter aus der Gruppe bestehend aus Dithioester, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und/oder Xanthate verwendet werden.

Es hat sich als zudem vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisation zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, in einer wässrigen Lösung erfolgt.

15 Insbesondere wird während der Polymerisation ein Molverhältnis von freien ionisierbaren Monomeren **m1** zu freien Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** wenigstens zeitweise verändert.

Im Speziellen beinhaltet die Veränderung des Molverhältnisses schrittweise und/oder eine kontinuierliche Änderung. Damit lässt sich in gut kontrollierbarer
20 Weise eine Blockstruktur und/oder ein Konzentrationsgradient bzw. eine Gradientenstruktur ausbilden.

Optional erfolgt während der Polymerisation sowohl eine kontinuierliche Änderung als auch eine schrittweise Änderung des Molverhältnisses der freien ionisierbaren Monomere **m1** zu den freien Seitenketten-tragenden Monomeren
25 **m2**. Dies schrittweise Änderung erfolgt dabei insbesondere zeitlich bevor die kontinuierliche Änderung durchgeführt wird. Dadurch ist z.B. ein Copolymer umfassen zwei oder mehr Abschnitte mit unterschiedlicher Struktur erhältlich.

Zur Bildung von Copolymeren mit Block- und/oder Gradientstrukturen werden die ionisierbaren Monomere **m1** und die Seitenketten-tragenden Monomere
30 **m2** bevorzugt wenigstens teilweise zeitlich versetzt zugegeben.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden bei der Polymerisation in einem ersten Schritt a) ein Teil der ionisierbaren Monomere **m1** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die noch nicht umgesetzten ionisierbaren Monomere **m1** zusammen mit den Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei insbesondere im Wesentlichen in Abwesenheit von Seitenketten-tragenden Monomeren **m2**.

Dadurch ist in einfacher und kostengünstiger Art und Weise ein Copolymer mit einem Abschnitt, welcher im Wesentlichen aus polymerisierten ionisierbaren Monomeren **m1** und einem nachfolgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur besteht, herstellbar.

Entsprechend einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden bei der Polymerisation in einem ersten Schritt a) ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2** zusammen mit den ionisierbaren Monomeren **m1** polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei insbesondere im Wesentlichen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Dadurch ist z.B. in einfacher und kostengünstiger Art und Weise ein Copolymer mit einem Abschnitt, welcher im Wesentlichen aus polymerisierten Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** und einem nachfolgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur besteht, herstellbar.

Dabei ist es vorteilhaft, die Schritte a) und b) unmittelbar aufeinander folgend durchzuführen. Dadurch können die Polymerisationsreaktion in den Schritten a) und b) bestmöglich aufrecht zu erhalten werden.

Die Polymerisation in Schritt a) wird insbesondere so lange durchgeführt, bis 0.1 – 100 Mol-%, insbesondere 1 – 95 Mol-%, bevorzugt 10 – 90 Mol-%, im Besonderen 25 – 85 Mol %, der ionisierbaren Monomere **m1** bzw. der Seitenkettentragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert sind.

Der Umsatz der Monomere **m1** und **m2** bzw. der Fortschritt der Polymerisation kann z.B. mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochleis-

tungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), in an sich bekannter Weise kontrolliert werden.

Insbesondere besteht das Copolymer zu wenigstens 50 Mol-%, im Besonderen wenigstens 75 Mol-%, speziell wenigstens 90 Mol-% oder 95 Mol-%, aus polymerisierten ionisierbaren Monomeren **m1** und polymerisierten Seitenketten-
5 tragenden Monomeren **m2**.

Das Copolymer kann in flüssiger oder fester Form hergestellt werden. Besonders bevorzugt liegt das Copolymer als Bestandteil einer Lösung oder Dispersion vor, wobei ein Anteil des Copolymers insbesondere 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 25 – 65 Gew.-% beträgt. Dadurch lässt sich das Copolymer beispielsweise sehr gut zu Bindemittelzusammensetzungen zugeben. Wird das Copolymer in Lösung, insbesondere in wässriger Lösung, hergestellt, kann zudem
10 auf eine weitere Aufbereitung verzichtet werden.

Entsprechend einer anderen vorteilhaften Ausführungsform wird ein Copolymer
15 in festem Aggregatzustand hergestellt, insbesondere in Form eines Pulvers, in Form von Pellets und/oder Platten. Dadurch wird insbesondere der Transport der Copolymere vereinfacht. Lösungen oder Dispersionen der Copolymere können z.B. durch Sprühtrocknung in den festen Aggregatzustand überführt werden.

20 Je nach Reaktionsführung können mit dem erfindungsgemässen Verfahren in kontrollierter Art und Weise Polymere mit vorgegebener oder wohldefinierter Struktur hergestellt werden. Insbesondere sind z.B. Copolymere mit Blockstruktur und und/oder Copolymere mit Gradientenstruktur erhältlich.

Herstellung von Copolymeren mit Gradientenstruktur

25 Folgendes Vorgehen hat sich zur Herstellung von Copolymeren umfassend eine Gradientenstruktur als besonders bevorzugt herausgestellt: In einem ersten Schritt a) werden wenigstens ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die ionisierbaren Monomeren **m1** zusammen mit noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2**,
30

polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Auch möglich ist es, in einem ersten Schritt a) wenigstens ein Teil der ionisierbaren Monomere **m1** umzusetzen oder zu polymerisieren und nach Erreichen
5 eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, gegebenenfalls zusammen mit allenfalls noch nicht umgesetzten ionisierbaren Monomere **m1**, zu polymerisieren. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m2**.

Insbesondere gemäss dem erstgenannten Verfahren lassen sich in effizienter
10 Weise und kostengünstiger Art und Weise Copolymere mit einem Abschnitt bestehend im Wesentlichen aus polymerisierten Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** und mit einem darauf folgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur herstellen.

Die Polymerisation in Schritt a) wird dabei insbesondere so lange durchgeführt,
15 bis 1 – 74 Mol-%, bevorzugt 10 – 70 Mol-%, im Besonderen 25 – 70 Mol %, speziell 28 – 50 Mol-% oder 30 – 45 Mol-% der Seitenkettentragenden Monomere **m2** bzw. der ionisierbaren Monomere **m1** umgesetzt oder polymerisiert sind.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt in Schritt a)
20 und/oder in Schritt b) wenigstens ein wie vorstehend beschriebenes weiteres polymerisierbares Monomer **ms** der Formel VI vor. Das wenigstens eine weitere polymerisierbare Monomer **ms** wird in diesem Fall insbesondere zusammen mit dem Monomer **m1** und/oder dem Monomer **m2** polymerisiert.

Es ist aber auch möglich, zusätzlich zu Schritt a) und Schritt b) einen weiteren
25 Schritt c) der Polymerisation des wenigstens eines weiteren polymerisierbaren Monomer **ms** vorzusehen. Dadurch kann ein Copolymer mit einem zusätzlichen Abschnitt **C** hergestellt werden. Insbesondere kann Schritt c) zeitlich zwischen Schritt a) und Schritt b) durchgeführt. Damit wird der zusätzliche Abschnitt **C** räumlich zwischen den Abschnitten **AA** und **AB** angeordnet.

Es ist aber auch möglich, Schritt c) vor oder nach den Schritten Schritt a) und b) durchzuführen. Damit kann der zusätzliche Abschnitt **C** nach Abschnitt **AA** oder vor Abschnitt **AB** angeordnet werden.

- Vorteilhafte Anteile, Verhältnisse und Ausgestaltungen der Monomere **m1**, **m2**, **ms** und von allfälligen weiteren Monomeren entsprechen den bereits vorstehend genannten Anteilen, Verhältnissen und Ausgestaltungen welche im Zusammenhang mit den Monomereinheiten **M1**, **M2** und **MS** beschrieben wurden.

Herstellung eines Copolymers mit Blockstruktur

- Folgendes Vorgehen hat sich zur Herstellung von Copolymeren umfassend eine Blockstruktur als besonders bevorzugt herausgestellt: In einem ersten Schritt a) werden wenigstens ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die ionisierbaren Monomeren **m1**, gegebenenfalls zusammen mit allenfalls noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Die Polymerisation in Schritt a) wird insbesondere so lange durchgeführt, bis 75 – 95 Mol-%, bevorzugt 85 – 95 Mol.-%, insbesondere 86 - 92 Mol-%, der ursprünglich vorgelegten Monomere **m2** umgesetzt bzw. polymerisiert sind.

- Insbesondere wird die Polymerisation in Schritt b) entsprechend so lange durchgeführt, bis 75 – 95 Mol-%, insbesondere 80 - 92 Mol-%, der ursprünglich vorgelegten Monomere **m1** umgesetzt bzw. polymerisiert sind.

Die Reihenfolge der Schritte a) und b) kann aber prinzipiell auch getauscht werden.

- Es ist aber auch möglich, zusätzlich zu Schritt a) und Schritt b) einen weiteren Schritt c) der Polymerisation des wenigstens eines weiteren polymerisierbaren Monomer **ms** vorzusehen. Dadurch kann ein Blockcopolymer mit einem zusätzlichen Block **C** hergestellt werden. Insbesondere wird Schritt c) zeitlich zwischen Schritt a) und Schritt b) durchgeführt. Damit wird der zusätzliche Block **C** räumlich zwischen den Blöcken **A** und **B** angeordnet.

Vorteilhafte Anteile, Verhältnisse und Ausgestaltungen der Monomere **m1**, **m2**, **ms** und von allfälligen weiteren Monomeren entsprechen den bereits vorstehend genannten Anteilen, Verhältnissen und Ausgestaltungen welche im Zusammenhang mit den Monomereinheiten **M1**, **M2** und **MS** beschrieben wurden.

5 Verwendungen des Copolymere

Die erfindungsgemässen Copolymere sind besonders vorteilhaft, wenn sie als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Copolymere können insbesondere verwendet werden
10 als Verflüssiger, als Wasserreduzierer oder zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Fließfähigkeit der damit hergestellten Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat.

Ebenfalls ist es möglich, das Copolymer zur Kontrolle und/oder Steuerung des Abbindeverhaltens von Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat einzusetzen. Damit ist insbesondere gemeint, dass das Copolymer
15 zur Einstellung des Versteifungsbeginns und/oder des Versteifungsendes von Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat verwendet werden kann.

Unter einer "Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat" wird
20 vorliegend eine Zusammensetzung verstanden, welche wenigstens ein mineralisches Bindemittel enthält und wobei ein Anteil an Calciumsulfat am mineralischen Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des mineralischen Bindemittels, mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 90 Gew.-% oder
25 100 Gew.-% beträgt.

Das Calciumsulfat kann dabei in jeder bekannten Form vorliegen, insbesondere in Form von Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumsulfat- α -Halbhydrat, Calciumsulfat- β -Halbhydrat, Calciumsulfat-Anhydrit oder Mischungen davon. Besonders bevorzugt ist Calciumsulfat- α -Halbhydrat und/oder Calciumsulfat- β -
30 Halbhydrat.

Unter dem Ausdruck "mineralisches Bindemittel" ist insbesondere ein Bindemittel zu verstehen, welches in Anwesenheit von Wasser in einer Hydratationsreaktion zu festen Hydraten oder Hydratphasen reagiert. Dies kann beispielsweise ein hydraulisches Bindemittel (z.B. Zement oder hydraulischer Kalk), ein
5 latent hydraulisches Bindemittel (z.B. Schlacke), ein puzzolanisches Bindemittel (z.B. Flugasche) oder ein nicht hydraulisches Bindemittel (Gips oder Weissekalk) sein.

Bei einer bevorzugten Verwendung enthält das mineralische Bindemittel weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger
10 als 5 Gew.-%, speziell weniger als 1 Gew.-%, Zement. Im Speziellen ist die Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat zementfrei.

Im Besonderen wird das Copolymer bei der Herstellung von Gipsplatten eingesetzt. Unter Gipsplatten werden beispielsweise Gipskartonplatten, bei denen ein Gipskern zwischen zwei Kartonplatten eingeschlossen ist, Gipsfaserplatten,
15 welche zusätzlich Fasern enthalten, sowie Gipswandplatten, welche üblicherweise in eine Form gegossen werden, verstanden. Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Gipszusammensetzungen für Gipskartonplatten, bei denen ein Gipskern umfassend oder bestehend aus Calciumsulfat- β -Halbhydrat und ein erfindungsgemässes Copolymer zwischen Kartonplatten
20 eingeschlossen ist.

Zum Term "Gips" wird jede bekannte Form von Gips gezählt, im Besonderen Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumsulfat- α -Halbhydrat, Calciumsulfat- β -Halbhydrat, Calciumsulfat-Anhydrit oder Mischungen davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat ein Calciumsulfat- β -Halbhydrat
25 und die Bindemittelzusammensetzungen wird zur Herstellung von Gipsplatten verwendet. Vorzugsweise umfasst die Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat dabei mindestens 70 Gew.-% Calciumsulfat- β -Halbhydrat, noch mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, Calciumsulfat- β -
30 Halbhydrat, bezogen auf das Gesamtgewicht des mineralischen Bindemittels in der Bindemittelzusammensetzung.

Das Copolymer wird mit Vorteil mit einem Anteil von 0.01 – 10 Gew.-%, insbesondere 0.1 – 7 Gew.-% oder 0.2 – 5 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt, eingesetzt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf eine Bindemittelzusammensetzung umfassend Calciumsulfat sowie ein wie vorstehend beschriebenes Copolymer. Die Bindemittelzusammensetzung enthält dabei, bezogen auf das sämtliche mineralische Bindemittel, insbesondere mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 90 Gew.-% oder 100 Gew.-%, Calciumsulfat. Das Calciumsulfat ist dabei wie vorstehend beschrieben definiert.

Ein Gewichtsverhältnis von Wasser zu Bindemittel in der Bindemittelzusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.25 – 0.7, insbesondere 0.26 – 0.65, bevorzugt 0.27 – 0.60, im Speziellen 0.28 – 0.55.

Im besonderen handelt es sich bei der Bindemittelzusammensetzung um einen Gipsputz, ein Bodenbelag und/oder einen Estrich.

Die Bindemittelzusammensetzung ist insbesondere eine verarbeitbare und/oder mit Wasser angemachte Bindemittelzusammensetzung.

Ein zusätzlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf einen Formkörper, insbesondere ein Bestandteil eines Baustoffs oder eines Bauwerks, erhältlich durch Aushärten einer wie vorstehend beschriebenen Bindemittelzusammensetzung enthaltend ein Copolymer nach Zugabe von Wasser. Ein Bauwerk kann z.B. eine Brücke, ein Gebäude, ein Tunnel, eine Fahrbahn, oder ein Start- und Landebahn sein.

Der Formkörper kann jedoch auch eine Füllung und/oder eine Beschichtung sein, beispielsweise ein Gipsputz, ein Bodenbelag oder ein Estrich.

Auch kann der Formkörper ein Produkt sein, das bei der Verteilung und Aushärtung von Spachtelmasse entsteht, beispielsweise eine Füllung eines Hohlraums oder eine Fuge.

Gemäss eines besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim Formkörper um eine Gipskartonplatte oder eine Skulptur.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Die zur Erläuterung der Ausführungsbeispiele verwendeten Figuren zeigen:

- 5 Fig. 1: Den zeitlichen Verlauf der Monomerenumsätze bei der Herstellung eines erfindungsgemässen Copolymers (**CP4**);
- Fig. 2: Eine schematische Darstellung einer möglichen Struktur eines Copolymers, welche sich aus den Umsätzen gemäss Fig. 1 ableiten lässt.

10 Ausführungsbeispiele

1. Copolymere

1.1 Copolymer **CP1** (Blockcopolymer)

Zur Herstellung des Copolymers werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Inertgaseinle-

15 tungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 21 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter Inertgasstrom wird während des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 378 mg 4-Cyano-4-

20 (thiobenzoyl)pentanoic acid (1.4 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 67 mg AIBN (0.41 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, über 90% beträgt, werden dem Reaktionsgemisch 3.9 g Acrylsäure (0.05 mol)

25 zugegeben. Das Gemisch wird für weitere 4h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 40%.

Aufgrund der nahezu vollständigen Umsetzung (90%) des Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylats vor der Zugabe der Acrylsäure, verfügt das Copolymer **CP1** über einen Blockstruktur.

1.2 Copolymer **CP2** (Blockcopolymer)

- 5 Zur Herstellung des Copolymers werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Inertgaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 21 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter Inertgas-strom wird wäh-
- 10 rend des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 504 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentanoic acid (1.8 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 90 mg AIBN (0.55 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.
- 15 Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, über 90% beträgt, werden dem Reaktionsgemisch 3.9 g Acrylsäure (0.05 mol) zugegeben. Das Gemisch wird für weitere 4h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 40%.

20 1.3 Copolymer **CP3** (Blockcopolymer)

- Zur Herstellung des Copolymers werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Inertgaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 23 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter Inertgas-strom wird wäh-
- 25 rend des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 504 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentanoic acid (1.8 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 90 mg AIBN (0.55 mmol) zugegeben. Von nun
- 30 an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, über 90% beträgt, werden dem Reaktionsgemisch 5.2 g Acrylsäure (0.07 mol) zugegeben. Das Gemisch wird für weitere 4h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit
5 einem Feststoffgehalt von rund 40%.

1.4 Copolymer **CP4** (Gradientenpolymer)

Zur Herstellung des Gradientpolymers mittels RAFT-Polymerisation werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-
10 Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 22 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter N₂-Inertgasstrom wird während des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 378 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentansäure (1.35 mmol) ge-
15 ben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 67 mg AIBN (0.41 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, 65 Mol-% beträgt, werden innert 20 min 4.66 g Methacrylsäure (0.05 mol) ge-
20 löst in 20 g H₂O zugtropft. Nach Beendigung wird das Gemisch für weitere 4 h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 35 %. Das so erhaltene Copolymer mit Gradientenstruktur wird als Copolymer **CP4** bezeichnet

25 In Fig. 1 ist der zeitliche Verlauf der Monomerenumsätze bei der Herstellung des Copolymers **CP4** dargestellt. Die Monomerenumsätze wurden zu den in Fig. 1 angegebenen Zeiten während der Herstellung des Copolymers durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) in an sich bekannter Weise bestimmt. Die obere gepunktete Kurve, welche im Ursprung zum Zeitpunkt t =
30 0 Minuten beginnt, stellt den prozentualen Umsatz der Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat-Monomere (= Seitenketten-tragenden Monomere **m2**) dar (Skala rechts). Die untere gepunktete Kurve, welche zum Zeitpunkt

t = 25 Minuten beginnt, stellt den prozentualen Umsatz der Methacrylsäure-Monomere (= ionisierbaren Monomere **m1**) dar (Skala rechts). Die ausgezogene Linie mit den rautenförmigen Punkten gibt die Anzahl an Seitenketten-tragenden Monomere **m2** an, welche seit dem vorangehenden Messpunkt polymerisiert wurden (= $n(\mathbf{M2})$; linke Skala). Entsprechend stellt die ausgezogene Linie mit den dreieckförmigen Punkten die Anzahl an ionisierbaren Monomeren **m1** dar, welche seit dem vorangehenden Messpunkt polymerisiert wurden (= $n(\mathbf{M1})$; linke Skala).

Berechnet man aus den Angaben in Fig. 1 für den Zeitraum von 0 bis 55 Minuten zum jeweiligen Zeitpunkt das Verhältnis $n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$ sowie $n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$, ergeben sich folgend Werte:

Tabelle 1: Monomerenverhältnisse während der Herstellung des Copolymers CP4.

Zeitpunkt	$n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$	$n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$
15	100%	0%
25	100%	0%
30	33%	67%
35	29%	71%
40	25%	75%
45	17%	83%
55	10%	90%

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei der Herstellung des Copolymers **CP4** während den ersten 25 Minuten ein Abschnitt bestehend aus 100% Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** gebildet wird und anschliessend ein Abschnitt in welchem der Anteil an Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** kontinuierlich abnimmt, während der Anteil an ionisierbaren Monomereinheiten **M1** kontinuierlich zunimmt.

In Fig. 2 ist zudem eine mögliche Struktur des Copolymers **CP4** schematisch dargestellt. Diese lässt sich unmittelbar aus den in Fig. 1 genannten Umsätzen herleiten. Die Seitenketten-tragenden Monomereinheiten **M2** (= polymerisierte Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat-Monomere) sind dabei als Kreis mit gewundenem Fortsatz dargestellt. Die ionisierbaren Monomereinheiten **M1** sind als hantelförmige Symbole dargestellt.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass Copolymer **CP4** einen ersten Abschnitt **AA** mit Gradientenstruktur sowie einen weiteren Abschnitt **AB**, bestehend im Wesentlichen aus Seitenketten-tragenden Monomereinheiten, umfasst.

10 1.5 Vergleichspolymer **PR1** (statistisches Copolymer)

Zu Vergleichszwecken wurde ein kommerziell erhältliches Dispergiermittel vom Typ "Sika® ViscoCrete® G-2" (erhältlich bei Sika Deutschland GmbH) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Kammpolymer mit einem Polycarboxylat-rückgrat und Polyetherseitenketten, welches durch eine polymeranaloge Umsetzung einer Polycarbonsäure mit einseitig Hydroxy- und Amin-terminierten Polyetherseitenketten hergestellt wird. Die Abfolge der Monomereinheiten im Vergleichspolymer ist rein zufällig bzw. rein statistisch. Ansonsten ist das Vergleichspolymer aber mit den oben beschriebenen Copolymeren vergleichbar.

2. Tests in Calciumsulfat-basierten Bindemittelzusammensetzungen

20 2.1 Herstellung der Bindemittelzusammensetzungen

Zur Herstellung eines Gipsslurrys wurden 140 g Wasser mit jeweils mit 1 g einer 40-%-igen Copolymerlösung (entspricht 0.2 Gew.-% Verflüssiger bezogen auf das Gesamtgewicht des Calciumsulfat- β -Halbhydrat) vorgelegt. Dann wurden 200 g Calciumsulfat- β -Halbhydrat, 0.2 g (0.1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Calciumsulfat- β -Halbhydrates) eines Beschleunigers in Form von Calciumsulfat-Dihydrat, (beispielsweise erhältlich bei Fluka Schweiz) innerhalb von 15 Sekunden in das Wasser eingestreut und der Gipsslurry während 15 Sekunden sumpfen gelassen. Anschliessend wurde 30 Sekunden von Hand intensiv gerührt.

30 2.2 Testmethoden

Zur Prüfung des Fliess- und Abbindeverhaltens wurde ein Minikonus mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 51 mm mit dem jeweils angemachten Gipsslurry gefüllt und nach 75 Sekunden das Ausbreitmass (ABM) in Millimeter bestimmt (in Anlehnung an EN 1015-3). Der Durchmesser des sich
5 bildenden Gipskuchens wurde gemessen, sobald kein Fliessen mehr beobachtet wurde. Der Durchmesser in mm wird dabei als Ausbreitmass bezeichnet.

Der Versteifungsbeginn und das Versteifungsende wurden mit der Messerschnittmethode nach DIN EN 13279-2 und der Daumendruckmethode bestimmt. Der Versteifungsbeginn (VB) ist erreicht, wenn nach einem Messerschnitt
10 schnitt durch den Gips-Kuchen die Schnittränder nicht mehr zusammenlaufen. Das Versteifungsende ist eingetreten (VE), wenn bei einem Fingerdruck mit einem Druckaufwand von ca. 5 kg kein Wasser mehr aus dem Gips-Kuchen austritt.

2.3 Testresultate

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und die dabei erzielten Resultate. Versuch **V1** ist ein zu Vergleichszwecken durchgeführter

5 Nullversuch ohne Zugabe eines Polymers.

Tabelle 2: Resultate

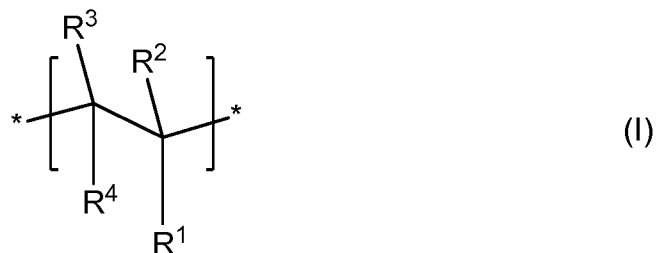
Nr.	Polymer	ABM [mm]	VB [h:min]	VE [h:min]	Δ_{VE-VB} [h:min]
V1	-	120	2:25	6:12	3:47
V2	PR1	206	4:07	12:34	8:27
V3	CP1	203	2:53	7:41	4:48
V4	CP2	212	3:40	8:49	5:09
V5	CP3	211	4:08	10:29	6:21

Die Versuche zeigen, dass die erfindungsgemässen Copolymere (Versuche **V3** bis **V5**) im Vergleich zum herkömmlichen Dispergiermittel (Versuch **V2**) bei gleicher Dosierung vergleichbare oder sogar bessere Ausbreitmasse ergeben, zugleich aber klar weniger stark verzögen bzw. ein rascheres Abbinden ermöglichen.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind jedoch lediglich als illustrative Beispiele zu verstehen, welche im Rahmen der Erfindung beliebig abgewandelt werden können.

Patentansprüche

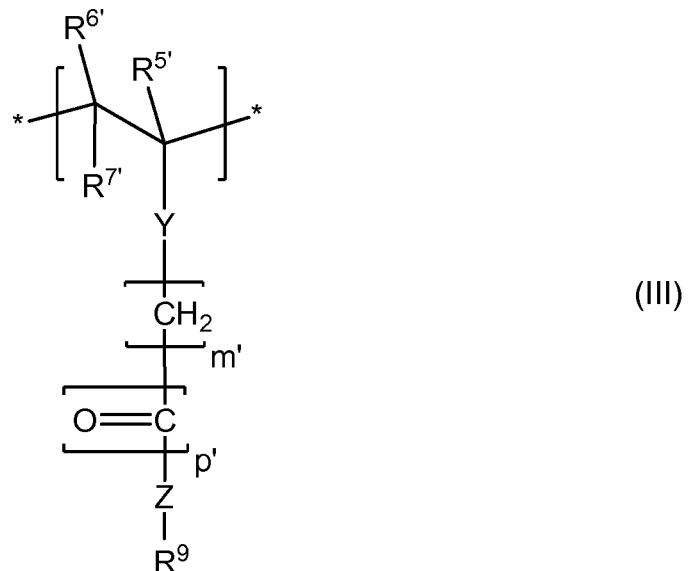
1. Verwendung eines Copolymers als Dispergiermittel für Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat, wobei das Copolymer ein Polymerrückgrat und daran gebundenen Seitenketten umfasst und
 5 wenigstens eine ionisierbare Monomereinheit **M1** sowie wenigstens eine Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in einer Richtung entlang des Polymer-
 rückgrats eine nicht-zufällige Verteilung der Monomereinheiten **M1** und/oder der Monomereinheiten **M2** aufweist.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in wenigstens einem Abschnitt eine Gradientenstruktur und/oder eine Blockstruktur aufweist.
3. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei im Copolymer die ionisierbare Monomereinheit **M1** eine Struktur
 15 der Formel I aufweist,



und die Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** ein eine Struktur der der Formel II beinhaltet

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^6 \\
 | \\
 \left[\text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \right]^* \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{R}^7 \quad \text{R}^5 \quad \text{---} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{---} \text{C} \text{---} \\
 | \\
 \text{O}=\text{C} \\
 | \\
 \text{X} \\
 | \\
 \text{R}^8
 \end{array}
 \quad (II)$$

4. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer wenigstens eine weitere Monomereinheit **MS** der Formel III umfasst:



- 5 wobei $\text{R}^{5'}$, $\text{R}^{6'}$, $\text{R}^{7'}$, m' und p' wie R^5 , R^6 , R^7 , m und p in Anspruch 3 definiert sind;

Y, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung oder -O- steht;

Z, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung, -O- oder -NH- steht;

- 10 R^9 , jeweils unabhängig voneinander, für eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Alkylarylgruppe, Arylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyalkylgruppe, jeweils mit 1 – 20 C-Atomen, steht.

5. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ein Blockcopolymer ist, wobei die ionisierbare Monomereinheit **M1** im Wesentlichen in wenigstens einem ersten Block **A** und die Seitenketten-tragende Monomereinheit **M2** im Wesentlichen in wenigstens einem zweiten Block **B**, vorliegen.

6. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer in wenigstens einem Abschnitt **AA** in einer Richtung entlang des Polymerrückgrats bezüglich der ionisierbaren

Monomereinheit **M1** und/oder bezüglich der Seitenketten-tragenden Monomereinheit **M2** eine Gradientenstruktur aufweist.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer zusätzlich zum wenigstens einen Abschnitt **AA**, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, über einen weiteren Abschnitt **AB** verfügt, wobei
5 über den gesamten Abschnitt **AB** im Wesentlichen eine konstante lokale Konzentration der Monomere und/oder eine statistischen oder zufällige Verteilung der Monomere vorliegt.
8. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Polydispersität des Copolymers < 1.5 ist und insbesondere im
10 Bereich von 1.0 – 1.4, speziell 1.1 – 1.3, liegt.
9. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molverhältnis der Monomereinheiten **M1** zu den Monomereinheiten **M2** im Copolymer im Bereich von 0.5 – 6, insbesondere 0.7 – 4, bevorzugt 0.9 – 3.8, weiter bevorzugt 1.0 – 3.7 oder
15 2 – 3.5, liegt.
10. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 3 – 9, dadurch gekennzeichnet, dass $R^1 = \text{COOM}$ ist; R^2 und R^5 , unabhängig voneinander, für H, $-\text{CH}_3$ oder Mischungen daraus stehen; R^3 und R^6 , unabhängig voneinander, für H oder $-\text{CH}_3$, bevorzugt für H, stehen; R^4 und R^7 , unabhängig voneinander, für H oder $-\text{COOM}$, bevorzugt für H, stehen; und wobei
20 X bei wenigstens 75 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 90 Mol-%, speziell bei wenigstens 99 Mol-% aller Monomereinheiten **M2** für -O- steht.
- 25 11. Verwendung nach wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer erhältlich ist oder hergestellt ist durch eine kontrollierte freie radikalische Polymerisation und/oder eine lebende freie radikalische Polymerisation, insbesondere durch Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation
30 (RAFT).

12. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche wobei das Copolymer zur Kontrolle und/oder Steuerung des Abbindeverhaltens der Bindemittelzusammensetzungen auf Basis von Calciumsulfat eingesetzt wird.
13. Bindemittelzusammensetzung umfassend Calciumsulfat sowie mindestens ein wie in einem der vorstehenden Ansprüche beschriebenes Copolymer.
5
14. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 13, enthaltend mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 90 Gew.-% oder 100 Gew.-%, Calciumsulfat, bezogen auf sämtliches mineralisches Bindemittel in der Bindemittelzusammensetzung.
10
15. Formkörper, insbesondere ein Bestandteil eines Baustoffs oder eines Bauwerks, erhältlich durch Aushärten einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 – 14 nach Zugabe von Wasser.
15

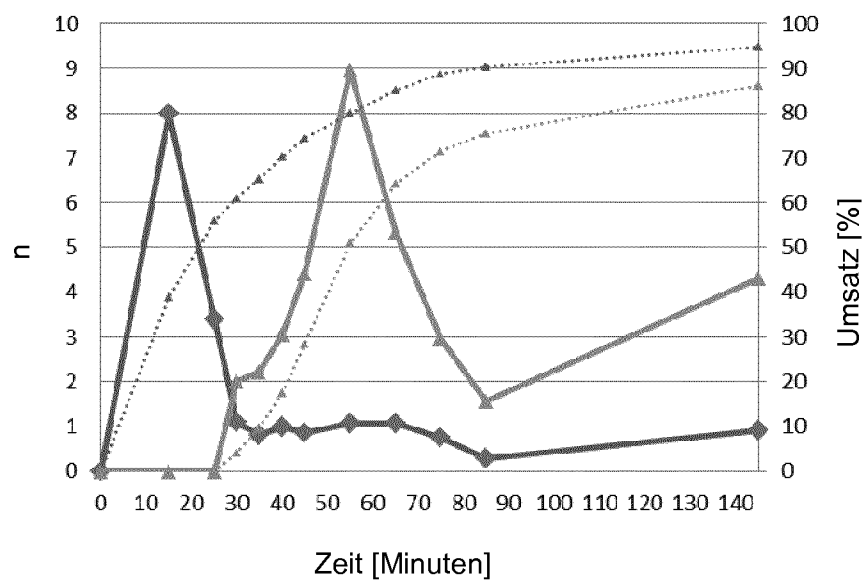


Fig. 1

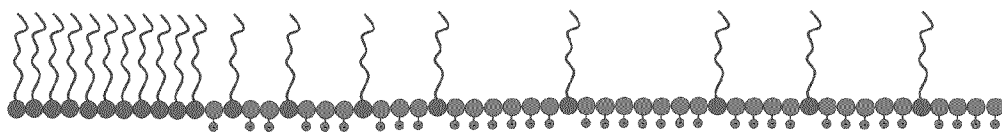


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/072545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B24/16 C04B24/24 C04B24/26 C04B28/14 C08F293/00
ADD.

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 C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2015/144886 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 1 October 2015 (2015-10-01) pages 1-20	1-5,8-15
X	FR 2 949 777 A1 (LAFARGE GYPSUM INT [FR]) 11 March 2011 (2011-03-11) pages 1-12 example 2	1-7,9-15
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26 February 2004 (2004-02-26) pages 1-13	1-6,8-15
X	FR 2 969 156 A1 (CHRYSO [FR]) 22 June 2012 (2012-06-22) pages 1-9,21 example 1	1-6,9-15
	- / - -	



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

5 December 2016

Date of mailing of the international search report

15/12/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/072545

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 924 241 A2 (BASF AG [DE]) 23 June 1999 (1999-06-23) paragraphs [0020] - [0046] -----	1,2,4,6, 9,11-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/072545

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015144886	A1	01-10-2015	NONE
FR 2949777	A1	11-03-2011	NONE
WO 2004016668	A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1 03-03-2004 DE 10237286 A1 26-02-2004 EP 1529070 A1 11-05-2005 ES 2528424 T3 09-02-2015 JP 4399574 B2 20-01-2010 JP 2005535758 A 24-11-2005 US 2005228142 A1 13-10-2005 WO 2004016668 A1 26-02-2004
FR 2969156	A1	22-06-2012	EP 2655448 A1 30-10-2013 ES 2523127 T3 21-11-2014 FR 2969156 A1 22-06-2012 US 2013303663 A1 14-11-2013 WO 2012084979 A1 28-06-2012 ZA 201304587 B 26-03-2014
EP 0924241	A2	23-06-1999	DE 19757298 A1 24-06-1999 EP 0924241 A2 23-06-1999 US 6291573 B1 18-09-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B24/16 C04B24/24 C04B24/26 C04B28/14 C08F293/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B C08F

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.
X,P	WO 2015/144886 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 1. Oktober 2015 (2015-10-01) Seiten 1-20 -----	1-5,8-15
X	FR 2 949 777 A1 (LAFARGE GYPSUM INT [FR]) 11. März 2011 (2011-03-11) Seiten 1-12 Beispiel 2 -----	1-7,9-15
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Seiten 1-13 -----	1-6,8-15
X	FR 2 969 156 A1 (CHRYSO [FR]) 22. Juni 2012 (2012-06-22) Seiten 1-9,21 Beispiel 1 -----	1-6,9-15
	----- -/-	



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

5. Dezember 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2016

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

Gattinger, Irene

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 924 241 A2 (BASF AG [DE]) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Absätze [0020] - [0046] -----	1,2,4,6, 9,11-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/072545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015144886	A1	01-10-2015	KEINE
FR 2949777	A1	11-03-2011	KEINE
WO 2004016668	A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1 03-03-2004 DE 10237286 A1 26-02-2004 EP 1529070 A1 11-05-2005 ES 2528424 T3 09-02-2015 JP 4399574 B2 20-01-2010 JP 2005535758 A 24-11-2005 US 2005228142 A1 13-10-2005 WO 2004016668 A1 26-02-2004
FR 2969156	A1	22-06-2012	EP 2655448 A1 30-10-2013 ES 2523127 T3 21-11-2014 FR 2969156 A1 22-06-2012 US 2013303663 A1 14-11-2013 WO 2012084979 A1 28-06-2012 ZA 201304587 B 26-03-2014
EP 0924241	A2	23-06-1999	DE 19757298 A1 24-06-1999 EP 0924241 A2 23-06-1999 US 6291573 B1 18-09-2001