

(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  
16. Juni 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/069919 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C04B 40/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068870

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Dezember 2010 (03.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09178250.8 8. Dezember 2009 (08.12.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HONERT, Dieter [DE/DE]; Landfriedstrasse 12, 69234 Dielheim (DE). HELLER, Thomas [DE/DE]; Silcherweg 2, 69226 Nussloch (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2011/069919 A1

(54) Title: ADDITIVE FOR MINERAL BINDING AGENTS HAVING REDUCED BROWN DISCOLORATION POTENTIAL

(54) Bezeichnung : ZUSATZMITTEL FÜR MINERALISCHE BINDEMITTEL MIT VERRINGERTEM BRAUNVERFÄRBUNGSPOTENTIAL

(57) Abstract: The invention relates to an additive composition comprising a grinding aid selected from the group made of glycols, monocarboxylic acids having 1 to 4 carbon atoms, and comb polymers, and at least one retarding agent that can be used in the grinding process for cement clinkers and that leads to low brown discoloration of the ground cement in the processed state.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusatzmittelzusammensetzung umfassend ein Mahlhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykole, Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Kammpolymeren sowie mindestens einen Verzögerer, welche beim Mahlprozess von Zementklinker eingesetzt werden kann und zu einer geringen Braunverfärbung des gemahlten Zementes im verarbeiteten Zustand führt.

## ZUSATZMITTEL FÜR MINERALISCHE BINDEMittel MIT VERRINGERTEM BRAUNVERFÄRBUNGSPOTENTIAL

### Technisches Gebiet

5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Zusatzmittel im Mahl- und  
Mischprozess von hydraulischen Bindemitteln und/oder latent hydraulischen  
Bindemitteln. Das erfindungsgemässe Zusatzmittel zeichnet sich durch eine  
exzellente Verzögerungswirkung bei hydraulisch abbindenden  
Zusammensetzungen, welche mit dem erfindungsgemässen Zusatzmittel  
10 gemahlen Klinker enthalten, aus.

### Stand der Technik

Ein zentraler Schritt in der Zementherstellung ist das Mahlen des  
Zementklinkers. Da Zementklinker sehr hart sind, ist das Zerkleinern sehr  
15 energieaufwändig. Für die Eigenschaften des Zementes ist es wichtig, dass er  
als feines Pulver vorliegt. Deshalb ist die Feinheit des Zementes ein wichtiges  
Qualitätsmerkmal. Um das Zerkleinern in Pulverform zu erleichtern werden  
sogenannte Zementmahlhilfsmittel eingesetzt. Dadurch werden die Mahlzeiten  
und Energiekosten stark reduziert.

20

Organische Amine mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von kleiner als 500  
g/mol, respektive deren Ammoniumsalze, sind sehr verbreitete Mahlhilfsmittel.  
Beispiele von solchen organischen Aminen sind Alkanolamine wie  
Trialkanolamine, Triisopropanolamin (TIPA) oder Triethanolamin (TEA). Sie  
25 haben jedoch den Nachteil, dass sie ab einer gewissen Menge den  
Versteifungsbeginn beschleunigen, bzw. die Zeitdifferenz zwischen  
Erstarrungsende und Erstarrungsbeginn verkürzen, also als Beschleuniger  
wirken.

30 Damit wässrige hydraulische Bindemittel länger verarbeitbar sind,  
werden Abbindeverzögerer, im Folgenden auch Verzögerer genannt,  
zugesezt, um den Versteifungsbeginn hinauszuzögern, bzw. die Zeitdifferenz  
zwischen Erstarrungsende und Erstarrungsbeginn zu vergrössern. Die

Zugabe dieser Verzögerer zu den hydraulischen Bindemitteln erfolgt typischerweise mit der Zugabe des Anmachwassers oder kurz danach.

Ein weiteres Problem von Mahlhilfsmitteln ist, dass sie die Entstehung von Braunverfärbungen von abgebundenen hydraulischen Bindemitteln fördern können. Über den Einfluss von Mahlhilfsmitteln auf die Entstehung von Braunverfärbungen liegen relativ wenig gesicherte Erkenntnisse vor (Verringerung des Braunverfärbungsrisikos von Betonwaren, Hårdtl et al, BFT Betonwerk + Fertigteile-Technik, Nr.11, 2003, Seiten 34 - 46, Bauverlag).

10

### **Darstellung der Erfindung**

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Zusatzmittelzusammensetzungen für den Mahl- und Mischprozess von hydraulischen Bindemitteln zur Verfügung zu stellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, insbesondere gute abbindeverzögernde Eigenschaften besitzen und nicht/kaum zur Förderung von Braunverfärbungen beitragen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Zusatzmittelzusammensetzung **Z** die Nachteile der bekannten Mahlhilfsmittel aufgehoben, beziehungsweise stark reduziert, werden können, ohne dass die vorteilhaften Wirkungen der üblichen Zementmahlhilfsmittel verloren gehen.

Überraschenderweise hat sich weiter gezeigt, dass die Anwesenheit von Verzögerern in der Zusatzmittelzusammensetzung **Z** keinen negativen Einfluss auf die Effizienz des Mahlprozesses hat.

Weiter wurde überraschenderweise gefunden, dass die Zugabe von Zusatzmittelzusammensetzung **Z** keinen negativen Einfluss auf die Druckfestigkeit des abgebundenen mineralischen Bindemittels hat.

Überraschenderweise hat sich weiter gezeigt, dass der Verzögerer seine verzögernde Wirkung im Laufe des Mahlprozesses nicht verliert. Weiter kann, bedingt durch die im Laufe des Mahlprozesses erreichte feinere

Verteilung des Verzögerers, im Vergleich zur Zugabe mit dem Anmachwasser, wesentlich weniger Verzögerer eingesetzt werden.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusatzmittelzusammensetzung **Z** umfassend mindestens ein Mahlhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykole, Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Kammpolymere, sowie mindestens einen Verzögerer, wobei die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** im Wesentlichen frei von organischen  
10 Aminen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von kleiner als 500 g/mol, respektive deren Ammoniumsalzen, ist.

Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil an Mahlhilfsmittel 0.2 – 99.8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

15

Unter dem Begriff „Kammpolymer“ wird im vorliegenden Dokument ein Kammpolymer bestehend aus einer linearen Polymerkette (=Hauptkette), an welcher über Ester- oder Ethergruppen Seitenketten angebunden sind, verstanden. Die Seitenketten bilden hierbei bildlich gesprochen die „Zähne“  
20 eines „Kamms“.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Kammpolymer um ein Kammpolymer **KP** mit über Ester- oder Ethergruppen an die Hauptkette angebunden Seitenketten.

25 Als Kammpolymer **KP** geeignet sind einerseits Kammpolymere mit über Ethergruppen an das lineare Polymergerüst gebundenen Seitenketten.

Über Ethergruppen an das lineare Polymergerüst gebundene Seitenketten können durch Polymerisation von Vinylethern oder Allylethern eingeführt werden.

30 Derartige Kammpolymere sind beispielsweise in WO 2006/133933 A2 beschrieben, deren Inhalt hiermit insbesondere durch Bezugnahme eingeschlossen wird, offenbart sind. Die Vinylether oder Allylether weisen insbesondere die Formel (II) auf.



Hierbei stehen M unabhängig voneinander für  $H^+$ , Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion, oder organische Ammoniumgruppe. Der Term „unabhängig voneinander“ bedeutet im vorliegenden Dokument jeweils, dass ein Substituent unterschiedliche zur  
5 Verfügung stehenden Bedeutungen in demselben Molekül aufweisen kann. So kann beispielsweise das Copolymer der Formel (I) gleichzeitig Carbonsäuregruppen und Natriumcarboxylatgruppen aufweisen, das heisst, dass für M in diesem Falle  $H^+$  und  $Na^+$  unabhängig voneinander bedeuten.

Dem Fachmann ist klar, dass es sich einerseits um ein Carboxylat  
10 handelt, an welches das Ion M gebunden ist, und dass andererseits bei mehrwertigen Ionen M die Ladung durch Gegenionen ausgeglichen sein muss.

Weiterhin stehen die Substituenten R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Methylgruppe.

Des Weiteren stehen die Substituenten  $R^1$  unabhängig voneinander für  
15  $-[AO]_q-R^4$ . Die Substituenten  $R^2$  stehen unabhängig voneinander für eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe oder für  $-[AO]_q-R^4$ . Der Substituent A steht in beiden Fälle unabhängig voneinander für eine  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylengruppe und  $R^4$  für eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe, während q einen Wert von 2 bis 250, insbesondere von 8 bis 200, besonders bevorzugt von 11 bis 150, darstellt.  
20

Des Weiteren stehen die Substituenten  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-NH_2$ ,  $-NR^5R^6$ ,  $-OR^7NR^8R^9$ . Hierbei stehen  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe oder -Alkylarylgruppe oder -Arylgruppe oder für eine Hydroxyalkylgruppe oder für eine Acetoxyethyl-  
25  $(CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-)$  oder eine Hydroxy-isopropyl-  $(HO-CH(CH_3)-CH_2-)$  oder eine Acetoxyisopropylgruppe  $(CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-)$ ; oder  $R^5$  und  $R^6$  bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolring aufzubauen.

Der Substituent  $R^7$  steht für eine  $C_2$ - $C_4$ - Alkylengruppe.

30 Weiterhin stehen die Substituenten  $R^8$  und  $R^9$  je unabhängig voneinander für eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe, -Alkylarylgruppe, -Arylgruppe oder für eine Hydroxyalkylgruppe.

Die Abfolge der in Formel (I) als s1, s2, s3 und s4 bezeichneten Teilstrukturelemente kann hierbei alternierend, blockartig oder zufällig angeordnet sein.

Schliesslich stellen die Indizes a, b, c und d Molverhältnisse der  
5 Struktureinheiten s1, s2, s3 und s4 dar. Diese Strukturelemente stehen in einem Verhältnis von

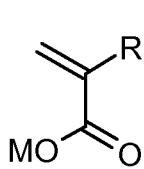
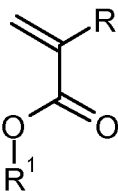
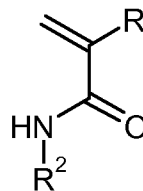
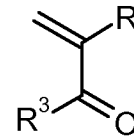
$$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.8) / (0 - 0.3),$$

$$\text{insbesondere } a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1),$$

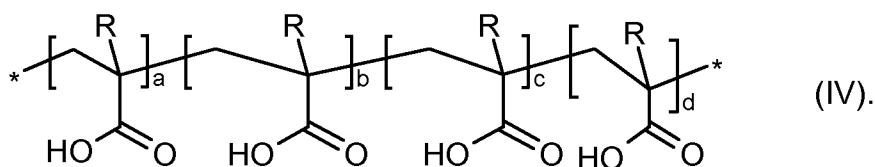
$$\text{bevorzugt } a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06),$$

10 zueinander, mit der Massgabe, dass  $a + b + c + d = 1$  ist. Die Summe  $c + d$  ist bevorzugt grösser als 0.

Die Herstellung des Kammpolymeren **KP** der Formel (I) kann einerseits durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere  
15 der Formel (III<sub>a</sub>), (III<sub>b</sub>), (III<sub>c</sub>) bzw. (III<sub>d</sub>), welche dann zu den Strukturelementen Struktureinheiten s1, s2, s3 und s4 führen,

(III<sub>a</sub>)(III<sub>b</sub>)(III<sub>c</sub>)(III<sub>d</sub>)

oder andererseits durch eine sogenannte polymer-analoge Umsetzung einer Polycarbonsäure der Formel (IV) erfolgen



(IV).

20 In der polymer-analogen Umsetzung wird die Polycarbonsäure der Formel (IV) mit den korrespondierenden Alkoholen, Aminen verestert oder amidiert und dann allenfalls neutralisiert oder teilneutralisiert (je nach Art des Rest M z.B. mit Metallhydroxiden oder Ammoniak).

Details zur polymer-analogen Umsetzung sind offenbart beispielsweise in US 2002/0002218 A1 auf Seite 5 in Abschnitt [0077] bis und mit [0083], sowie in dessen Beispielen oder in US 6,387,176 B1 auf Seite 5, Zeile 18 bis Zeile 58 sowie in dessen den Beispielen. In einer Abart davon, wie sie in US  
5 2006/0004148 A1 auf Seite 1 in Abschnitt [0011] bis und mit [0055] auf Seite 3 sowie in dessen Beispielen beschrieben sind, kann das Kammpolymer **KP** der Formel (I) in festem Aggregatzustand hergestellt werden. Die Offenbarung dieser gerade genannten Patentschriften wird hiermit insbesondere durch Bezugnahme eingeschlossen.

10

Es hat sich erwiesen, dass eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Kammpolymeren **KP** der Formel (I) diejenigen sind, in welchen  $c+d > 0$ , insbesondere  $d > 0$ , sind. Als Rest  $R^3$  hat sich insbesondere  $-NH-CH_2-CH_2-OH$  als besonderes vorteilhaft erwiesen.

15 Als besonders vorteilhaft erwiesen haben sich Kammpolymeren **KP**, wie sie von Sika Schweiz AG unter der Handelsnamenreihe ViscoCrete® kommerziell vertrieben werden.

Handelt es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Kammpolymeren, beträgt  
20 der Gewichtsanteil typischerweise 0.2 – 40 Gewichts-%, vorzugsweise 5 – 35, insbesondere bevorzugt 15 – 35 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

Als Glykole sind insbesondere Alkylenglykole geeignet, vor allem der  
25 Formel  $OH-(CH_2-CH_2O)_u-CH_2CH_2-OH$  mit  $u = 0 - 20$ , insbesondere 0, 1, 2 oder 3.

Als mögliche Glykole sind Glykole geeignet, welche ausgewählt sind aus der Liste bestehend aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol,  
30 Tripropylenglykol, Reaktionsprodukte aus Ethylen- und Propylenoxid, Reaktionsprodukte aus Polypropylenglykol mit Verbindungen mit aktivem basischem Wasserstoff (Polyalkohole, Polycarbonsäuren, Polyamine, oder

Polyphenole), Neopentylglykol, Pentandiol, Butandiol und ungesättigte Diole, sowie Mischungen davon und deren Derivate.

Besonders bevorzugte Glykole sind Mono-, Di- und Polyglykole aus Ethylen und Propylen, sowie Mischungen davon, denn sie sind kostengünstig  
5 und gut wasserlöslich. Insbesondere bevorzugt sind Diglykole, besonders Diethylenglykol.

Handelt es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Glykole, beträgt der Gewichtsanteil typischerweise 0.2 – 99.8 Gewichts-%, bevorzugt 5 – 50  
10 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

Als Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Butansäure  
15 geeignet, vor allem Essigsäure.

Handelt es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beträgt der Gewichtsanteil typischerweise 0.2 – 15 Gewichts-%, bevorzugt 1 – 5 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt 2 – 4  
20 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

Nicht als Mahlhilfsmittel geeignet sind organische Amine mit einem Molekulargewicht  $M_w$  kleiner als 500 g/mol, wie Alkanolamine, vor allem Trialkanolamine wie Triisopropanolamin (TIPA) oder Triethanolamin (TEA)  
25 oder Ammoniumsalze von organischen Aminen. Diese haben den Nachteil, dass sie ab einer gewissen Menge den Versteifungsbeginn beschleunigen, beziehungsweise die Zeitdifferenz zwischen Erstarrungssende und Erstarrungsbeginn verkürzen, also als Beschleuniger wirken. Weiter wurde im Rahmen dieser Erfindung gefunden, dass diese Zementmahlhilfsmittel zu einer  
30 Braunverfärbung der abgebundenen hydraulischen Bindemittel führen.

Die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** ist im Wesentlichen frei von erwähnten organischen Aminen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von kleiner als

500 g/mol, respektive deren Ammoniumsalzen. Unter dem Ausdruck „im Wesentlichen frei“ wird im vorliegenden Dokument verstanden, dass der Anteil von organischen Aminen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von kleiner als 500 g/mol, respektive deren Ammoniumsalzen, 0 – 2 Gewichts-%, bevorzugt 0 – 5 0.1 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, beträgt. Vorzugsweise ist der Anteil von erwähnten organischen Aminen so gering, dass kein beschleunigender Effekt und/oder Braunverfärbung der abgebundenen hydraulischen Bindemittel feststellbar sind, insbesondere bevorzugt ist die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** frei von erwähnten  
10 organischen Aminen.

Die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** umfasst mindestens einen Verzögerer.

Unter dem Begriff „Verzögerer“ werden im vorliegenden Dokument  
15 Zusatzmittel verstanden, welche bei wässrigen mineralischen Bindemitteln enthaltend dieses Zusatzmittel den Erstarrungsbeginn hinausschieben bzw. die Zeitdifferenz zwischen Erstarrungssende und Erstarrungsbeginn erhöhen, im Vergleich zu wässrigen mineralischen Bindemitteln ohne Zugabe von diesem Zusatzmittel.

20 Geeignete Verzögerer sind beispielsweise Celluloseether, Casein und Dextrin oder anorganische Verbindungen wie Zink und Blei und vor allem Komplexbildner für Calcium und solche, die mit Calcium schwerlösliche Verbindungen bilden, zum Beispiel Phosphate, Phosphonate, Silikonfluoride, sowie Borsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Heptonsäure, Zitronensäure,  
25 Gallussäure, Äpfelsäure und die Salze der erwähnten Säuren, Saccharose, Glucose, und Fructose.

Vorzugsweise ist der mindestens eine Verzögerer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Celluloseether, Casein, Dextrin, Zink, Blei,  
30 Phosphate, Phosphonate, Silikonfluoride, Borsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Succinsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Heptonsäure, Zitronensäure, Gallussäure, Äpfelsäure, Saccharose, Glucose und Fructose, respektive der Salze der erwähnten Säuren.

Insbesondere bevorzugt ist der mindestens eine Verzögerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Gluconsäure, Saccharose, Glucose und Fructose, respektive der Salze der erwähnten Säuren.

- 5 Es ist von Vorteil, wenn der Gewichtsanteil an Verzögerer 0.2 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, beträgt. Falls es sich bei dem Verzögerer um Borsäure handelt, beträgt der Gewichtsanteil vorzugsweise 0.2 – 10 Gewichts-%, im Falle von Saccharose, Glucose, Fructose oder Gluconat vorzugsweise 5 – 30 Gewichts-%, bezogen  
10 auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

Bei den mineralischen Bindemitteln handelt es sich um hydraulische Bindemittel und/oder latent hydraulische Bindemittel und/oder puzzolanische Bindemittel. Unter dem Begriff hydraulische Bindemittel werden im  
15 vorliegenden Dokument Bindemittel verstanden, die auch unter Wasser abbinden, respektive erhärten, wie beispielsweise hydraulischer Kalk oder Zement. Unter dem Begriff latent hydraulische Bindemittel werden im vorliegenden Dokument Bindemittel verstanden, die erst durch Einwirkung von Zusätzen (Anregern) abbinden, respektive erhärten, wie beispielsweise  
20 Hüttensand. Unter dem Begriff puzzolanische Bindemittel werden im vorliegenden Dokument Bindemittel verstanden, die nicht selbstständig abbinden sondern nach Feuchtlagerung durch Bindung von Calciumhydroxid festigkeitsbildende Reaktionsprodukte liefern, wie beispielsweise Flugasche, Silica fume, sowie natürliche Puzzolane, wie z. B. Trass.

- 25 Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydraulischen Bindemittel um Zement.

Die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** kann als schüttfähige Zusammensetzung vorliegen, beispielsweise als Pulver, oder als flüssige Zusammensetzung, beispielsweise als wässrige Zusammensetzung.

30

Die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** kann weitere Bestandteile enthalten. Beispiels hierfür sind Lösungsmittel oder Additive, wie sie in der Betontechnologie geläufig sind, insbesondere oberflächenaktive Stoffe,

Stabilisatoren gegen Hitze und Licht, Farbstoffe, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Luftporenbilder.

Eine mögliche bevorzugte Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, umfasst:

- 5
- Alkylenglykol, insbesondere Diethylenglykol, 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**;
  - Kammpolymer **KP** der Formel (I), 15 – 35 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**;
  - Essigsäure, 1 – 5 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittel-
- 10
- zusammensetzung **Z**;
  - Gluconat, 10 – 20 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**; oder Borsäure, 1 – 5, insbesondere 2 - 4 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.
- 15
- Vorzugsweise weist die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** ferner auf;
- Konservierungsmittel, 0.1 – 0.4 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**;
  - Entschäumer, 0.1 – 0.4 Gewichts-%, bezogen auf die Zusatzmittelzusammensetzung **Z**.

20

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von mineralischen Bindemitteln umfassend den Schritt:

- 25
- a) Zugabe einer Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, wie sie vorgehend beschrieben wurde, vor und/oder während dem Mahlvorgang von Zementklinker, welcher im mineralischen Bindemittel enthalten ist.

Der Anteil an Zusatzmittelzusammensetzung **Z** beträgt dabei 0.005 – 0.5 Gew.-%, bevorzugt 0.01 – 0.2 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt zwischen 0.025 – 0.1 Gewichts-%, bezogen auf den zu mahlenden

30

Zementklinker.

Natürlich können die einzelnen Komponenten der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, insbesondere das mindestens eine Mahlhilfsmittel oder der mindestens eine Verzögerer, zeitlich getrennt

voneinander vor und/oder während dem Mahlvorgang von Zementklinker zugegeben werden.

Unter dem Begriff „Zementklinker“ werden im vorliegenden Dokument  
5 die, typischerweise etwa nussgroßen, Körper verstanden, die beim Erhitzen der Kalk-Ton-Gemische auf 1250–1500°C entstehen und beim Zermahlen Zement ergeben.

Es hat sich unter anderem gezeigt, dass bereits bedeutend kleinere  
10 Konzentrationen an Verzögerer in Bezug auf den Zementklinker wirkungsvoll zur Verzögerung des Abbindens von mineralischen Bindemitteln, umfassend mit Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemahlenen Zementklinker, eingesetzt werden können, als bekanntermassen, typischerweise mit dem Anmachwasser oder danach, als Verzögerer-Zusatzmittel dem mineralischen Bindemittel  
15 zugesetzt werden.

Der Mahlprozess erfolgt üblicherweise in einer Zementmühle. Es können aber grundsätzlich auch andere Mühlen, wie sie in der Zementindustrie bekannt sind, eingesetzt werden. Je nach Mahldauer verfügt der Zement über  
20 unterschiedliche Feinheit. Die Feinheit von Zement wird typischerweise nach Blaine in  $\text{cm}^2/\text{g}$  angegeben. Andererseits ist für die Feinheit auch die Partikelgrößenverteilung von Praxisrelevanz. Solche Partikelgrößenanalysen werden üblicherweise durch Lasergranulometrie oder Luftstrahlsiebe ermittelt.

25 Der derart gemahlene Zement findet wie jeder anders gemahlene Zement eine breite Anwendung in Beton, Mörteln, Vergussmassen, Injektionen oder Putzen.

Wird Zusatzmittelzusammensetzung **Z** dem Zement vor und/oder während dem Mahlen des Zementklinkers zugeben, wird nach dessen  
30 Abmischung mit Wasser, das heisst im wässrigen mineralischen Bindemittel, insbesondere im Mörtel und Beton, eine Verzögerung des Abbindens des wässrigen mineralischen Bindemittel gegenüber mit herkömmlichen Mahlhilfsmitteln gemahlenem Zement ersichtlich, insbesondere gegenüber mit

organischen Aminen gemahlenem Zement. Ferner ist gegenüber Zement, welchem beim Mahlen des Zementklinkers organische Amine als Mahlhilfsmittel zugegeben wurde, eine geringere Braunverfärbung ersichtlich.

Somit ist gemäss dieser Ausführungsform kein nachträgliches

- 5 Zumischen von Verzögerer mehr nötig und spart deshalb einen Arbeitsgang beim Anwender des Zementes. Ein derartiger Zement stellt daher ein „ready-to-use“-Produkt dar, welches in grossen Mengen hergestellt werden kann. Es hat sich gezeigt, dass die Fähigkeit der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, das Abbinden von wässrigen, mineralischen Bindemittel zu Verzögern, durch den
- 10 Mahlvorgang nicht beeinträchtigt wird.

Überraschenderweise hat sich weiter gezeigt, dass die Zugabe von Zusatzmittelzusammensetzung **Z** keinen negativen Einfluss auf die Effizienz des Mahlprozesses hat.

- Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, dass durch die Zugabe
- 15 von Zusatzmittelzusammensetzung **Z** die Wirkung von Mahlhilfsmitteln beim Mahlprozess nicht beeinträchtigt wurde.

- In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, wie sie vorgehend
- 20 beschrieben wurde, zur Verzögerung des Abbindens eines wässrigen mineralischen Bindemittels, wobei das wässrige mineralische Bindemittel mit Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemahlenen Zementklinker umfasst, bei dessen Mahlen zu Zement die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** anwesend war. Bei den mineralischen Bindemitteln handelt es sich um mineralische
- 25 Bindemittel, wie sie vorgehend beschrieben wurden.

## Beispiele

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

### Verwendete Zusätze

Name	Hersteller
Triisopropanolamin ( <b>TIPA</b> )	BASF SE, Deutschland
Diethylenglykol ( <b>DEG</b> )	Hansa Chemie AG, Schweiz
Kampolymer, mit über Estergruppen an Polymergerüst gebundenen Seitenketten ( <b>PCE</b> ), Sika ViscoCrete®-20 HE	Sika Schweiz AG, Schweiz
Triethanolamin ( <b>TEA</b> )	BASF SE, Deutschland
Essigsäure	Brenntag, Schweiz
( <b>VZ1</b> ), Aminophosphonsäure	Zschimmer und Schwarz GmbH, Deutschland
( <b>VZ2</b> ), Gluconat	Jungbunzlauer AG, Schweiz
( <b>VZ3</b> ), Borsäure	Merck, Deutschland

5

Die Zusatzmittel V1 bis V4 (Vergleichsbeispiele) und Z1 bis Z4 (erfindungsgemässe Beispiele) wurden im Mahlprozess eingesetzt.

10

15

20

Die Zusatzmittel wurden entsprechend den Mengen in Tabelle 2, respektive Tabelle 6, dem zu mahlenden Zementklinker kurz von dem Mahlen zugeben.

	V1	V2	V3	V4	Z1	Z2	Z3	Z4
<b>PCE</b>	20		20		20	30	20	20
<b>DEG</b>	20				20	25	20	25
<b>TEA</b>		8		8				
<b>TIPA</b>		38	26	38				
Essigsäure	2		7		2	4	2	4
<b>VZ1</b>			42	54				
<b>VZ2</b>							15	15
<b>VZ3</b>					3	3		
K-Na-Cumol-sulfonat			5					
Wasser	58	54	0	0	55	38	43	36
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100

5 Tabelle 1 Menge in Gew.-% bezieht sich auf die Zusatzmittelzusammensetzungen, respektive die Vergleichsbeispiele.

#### Verwendeter Zementklinker

Der verwendete Zementklinker bestand zu 60% aus C3S, zu 20% aus  
10 C2S, zu 10 % aus C3A und zu 10% aus C4AF.

#### Mahlen des Zementklinkers

20 kg einer Mischung des jeweiligen Zementklinkers und einem der  
jeweiligen Zusatzmittel, beziehungsweise ohne Zusatzmittel, wurden in der in  
15 Tabelle 2 angegebenen Dosierung vermengt und in einer Trommelkugelmühle  
der Firma Siebtechnik bei einer Temperatur von 100°C, bei einer  
Rotationsgeschwindigkeit von 40 Umdrehungen pro Minute, gemahlen.

### Prüfmethoden

-Mahldauer<sub>4000</sub> : Es wurde die Zeit bestimmt, bis die Mischung nach einem Mahlen in der Kugelmühle eine Blaine-Feinheit nach DIN EN 196-6 von 4000 cm<sup>2</sup>/g aufwies.

- 5 -Feinheit: Die Feinheit wurde nach Blaine mittels Blaine Automat der Firma Wasag Chemie bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 2 ersichtlich.

	Menge Zusatzmittel (Gew.-%*)	Mahldauer (min)
kein Zusatz	-	75
V1	0,05	68
Z2	0,05	68
Z3	0,05	65

Tabelle 2 \*Menge in Gew.-% bezieht sich auf das Gewicht des zu mahlenden Klinkers.

- 10 Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von Verzögerer die Mahleffizienzsteigerung des Mahlhilfsmittels nicht negativ beeinflusst. Im Fall von Z3 wurde sogar eine überraschende Mahleffizienzsteigerung festgestellt.

- 15 Weiter wurde die Druckfestigkeit von einem Mörtel enthaltend einen so gemahlene Zement bestimmt.

Zusammensetzung der Mörtelmischung: Normmörtel nach EN 196-1	Menge in g
Zement, erhalten in den obenstehenden Mahlversuchen	450
Leitungswasser	225
Normsand 0-4 mm	1350

- 20 Als Zement wurde der in den obenstehenden Mahlversuchen erhaltene Zement verwendet. Er hatte eine Feinheit nach Blaine (EN 196-6) von ca. 4000 cm<sup>2</sup>/g

Der Mörtel wurde nach EN 196-1 hergestellt und in die Formen eingebracht und verdichtet. Von den erhaltenen Mörtelmischungen wurde die

Druckfestigkeit gemessen (siehe Tabelle 3). Die Prüfung zur Bestimmung der Druckfestigkeit (in N/mm<sup>2</sup>) an Prismen (40 x 40 x 160 mm) nach 1 Tag und 2 Tagen erfolgte nach EN 196-1.

Zusatz	Druckfestigkeit	
	Nach 1 d (N/mm <sup>2</sup> )	Nach 2 d (N/mm <sup>2</sup> )
kein Zusatz	14.2	25.1
Z1	15.2	25.7
Z2	14.5	26.4
Z3	14.3	n.a.

5 Tabelle 3: Druckfestigkeiten in N/mm<sup>2</sup> nach 1 Tag und 2 Tagen (d).

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Zusatzmittelzusammensetzungen zu einer leichten Erhöhung der Druckfestigkeit nach 1 Tag, respektive 2 Tagen, führen. Dies zeigt, dass der Verzögerer seine verzögernde Wirkung im Laufe des Mahlprozesses nicht  
10 verliert.

Ferner wurde bei dem vorgehend beschriebenen Mörtel das Ausbreitmass gemäss EN 196-3 nach 5 Minuten, 30 Minuten und 60 Minuten gemessen.

15

Zusatz	Ausbreitmass (mm)		
	Nach 5 min	Nach 30 min	Nach 60 min
kein Zusatz	189	176	169
V1	191	176	168 (- 1%)
Z1	191	176	170
Z2	191	176	169
V4	187 (- 1 %)	169 (- 4%)	163 (- 4%)

Tabelle 4: Ausbreitmass in mm nach 5 min, 30 min und 60 min.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Zusatzmittelzusammensetzungen zu den gemessenen Zeitpunkten Ausbreitmasse aufweisen, welche den Messungen der Mörtelzusammensetzung ohne Zusatz entsprechen. Das Vergleichsbeispiel V4, welches **TIPA** und **TEA**, organische Amine mit einem Molekulargewicht  $M_w$  kleiner als 500 g/mol, als Mahlhilfsmittel aufweist, zeigt dagegen trotz Vorhandensein von Verzögerer bereits nach 30 Minuten ein verringertes Ausbreitmass.

10 Ferner wurden V2, V3 und Z4 in einem Zementwerk mit einer Kugelmühle mit Sieb für die Mahlung von Klinker eingesetzt, aus den erhaltenen Zementen Betonmischungen hergestellt und davon das Ausbreitmass gemäss EN 12350-5 nach 3 Minuten, 8 Minuten, 15 Minuten, 30 Minuten, 45 Minuten und 60 Minuten gemessen.

15

Zusatzmittel	Ausbreitmass (mm)					
	Nach 3 min	Nach 8 min	Nach 15 min	Nach 30 min	Nach 45 min	Nach 60 min
V2	380	520	500	460	430	410
V3	400	520	500	440	410	410
Z4	380	530	500	470	460	450

Tabelle 5: Ausbreitmass in mm nach 3 min, 8 min, 15 min, 30 min, 45 min und 60 min.

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass bei Verwendung einer erfindungsgemässen Zusatzmittelzusammensetzung die Verzögerung des Ansteifens länger anhält als bei Verwendung von organischen Aminen als Mahlhilfsmitteln (V2) oder organischen Aminen als Mahlhilfsmitteln in Kombination mit Verzögerern (V3).

25 Ferner wurde das Braunverfärbungspotential von V1 – V4 sowie Z1 – Z3 in Anlehnung an das Braunverfärbungstestverfahren (HTC-Verfahren) geprüft, welches beschrieben ist in „Verringerung des Braunverfärbungsrisikos

von Betonwaren“ (Härdtl et al, BFT Betonwerk + Fertigteile-Technik, Nr.11, 2003, Seiten 34 - 46, Bauverlag).

Es wurde eine Mörtelmischung gemäss der untenstehenden Tabelle  
5 erstellt:

Zusammensetzung der Mörtelmischung:	Menge in g
Zement	259
Leitungswasser	192
Normsand 0-4 mm	1350
Schaumbildner	0.13

Der Zement wurde in einer Trommelkugelmühle der Firma Siebtechnik, gemäss dem vorhergehend beschriebenen Verfahren, unter Zugabe der in Tabelle 6 angegebenen Zusatzmittel, aus Zementklinker (60% C3S, 20% C2S,  
10 10 % C3A, 10% C4AF) bis zu einer Feinheit nach Blaine (EN 196-6) von ca. 4000 cm<sup>2</sup>/g gemahlen.

Der Mörtel wurde nach EN 196-1 hergestellt, mit einem Schaumbildner versehen, damit ein Polybag PE-Druckverschlussbeutel befüllt und zu ca. 0.5 cm dicken Platten geformt. Dieser wurde verschlossen und 7 Tage bei 20°C /  
15 65% relative Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Zugabe eines Schaumbildners bewirkt einen leicht verarbeitbaren Mörtel, der trotz eines hohen w/z-Wertes nicht zur Abgabe von Wasser neigt. Durch die Zugabemenge an Schaumbildner wird sichergestellt, dass im Mörtel eine vergleichbare Porosität vorhanden ist.

20 Danach wurde der Polybag PE-Druckverschlussbeutel an 2 Stellen mit einem 10 mm langen Einschnitt versehen. Das im Mörtel vorhandene Wasser kann durch diese Einschnitte verdunsten und dort zu einer Ausblühung führen. Die Farbe der Ausblühung variiert von "Weiß" über "Gelb" bis zu einem kräftigen "Braun". Danach wurden die Probekörper 28 Tagen bei 20°C / 65%  
25 relative Luftfeuchtigkeit gelagert. Danach wurden bei den Probekörpern die Ausblühungen mittels einer Farbmessung quantitativ beurteilt.

Die Resultate sind in Tabelle 6 ersichtlich.

	Menge Zusatz (Gew.-%)	$\Delta b$ -Wert	Braunverfärbung
kein Zusatz	-	0.64	-
V1	0,05	0.58	-
V2	0,05	1.08	++
V3	0,05	0.97	+
V4	0,05	1.28	++
Z1	0,05	0.62	-
Z2	0,05	0.58	-
Z3	0,05	0.63	-

Tabelle 6  $\Delta b$ -Werte und Braunverfärbung, Gew.-% bezieht sich auf das Gewicht des zu mahlenden Klinkers.

5

Die Braunverfärbung der Probenkörper wurde aufgrund der folgenden Beurteilungsskala bewertet:

- gering,  $\Delta b$ -Wert  $<0.7$
- + deutliche,  $\Delta b$ -Wert  $0.7 - 1.0$
- ++ stark,  $\Delta b$ -Wert  $>1.0$

10

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass bei Verwendung von erfindungsgemässer Zusatzmittelzusammensetzung die Probenkörper eine bedeutend geringere Braunverfärbung aufweisen als bei Verwendung von Mahlhilfsmitteln, welche organische Amine mit einem Molekulargewicht  $M_w$  kleiner als 500 g/mol aufweisen.

15

## Patentansprüche

1. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** umfassend:
  - 5 mindestens ein Mahlhilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykole, Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Kammpolymere; sowie mindestens einen Verzögerer, wobei die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** im Wesentlichen frei von organischen Amin
  - 10 enen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von kleiner als 500 g/mol, respektive deren Ammoniumsalzen, ist.
2. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das es sich bei dem Glykolen um Diglykole, insbesondere Diethylenglykol, handelt.
  - 15
3. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das es sich bei den Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen um Essigsäure handelt.
- 20 4. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das es sich bei dem Kammpolymer um ein Kammpolymer **KP** mit über Estergruppen an das lineare Polymergerüst gebundenen Seitenketten handelt.
- 25 5. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Verzögerer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Celluloseether, Casein, Dextrin, Zink, Blei, Phosphate, Phosphonate, Silikonfluoride, Borsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Succinsäure,
  - 30 Adipinsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Heptonsäure, Zitronensäure, Gallussäure, Äpfelsäure, Saccharose, Glucose, und Fructose, respektive der Salze der erwähnten Säuren, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Gluconsäure, Saccharose, Glucose und Fructose, respektive der Salze der erwähnten Säuren.

6. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Verzögerers 0.2 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, beträgt.
- 5
7. Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Mahlhilfsmittels 0.2 – 99.8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Zusatzmittelzusammensetzung **Z**, beträgt.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung von mineralischen Bindemitteln umfassend den Schritt:
- a) Zugabe einer Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss einem der Ansprüche 1 - 7 vor und/oder während dem Mahlvorgang von Zementklinker, welcher im mineralischen Bindemittel enthalten ist, wobei der Anteil an Zusatzmittelzusammensetzung **Z** 0.005 – 0.5 Gew.-%, bevorzugt 0.01 – 0.2 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt zwischen 0.025 – 0.1 Gewichts-%, bezogen auf den zu mahlenden Zementklinker, beträgt.
- 15
- 20
9. Verwendung einer Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemäss Anspruch 1 - 7 zur Verzögerung des Abbindens eines wässrigen mineralischen Bindemittels, wobei das wässrige mineralische Bindemittel mit Zusatzmittelzusammensetzung **Z** gemahlene Zementklinker umfasst, bei dessen Mahlen zu Zement die Zusatzmittelzusammensetzung **Z** anwesend war.
- 25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/EP2010/068870</b>
----------------------------------------------------------

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C04B40/00 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 0 453 921 A1 (GRACE W R & CO [US]) 30 October 1991 (1991-10-30) page 3, lines 29-37 example 1 -----	1,2,5-8		
X	EP 1 426 349 A1 (NMB LTD [JP]; SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 9 June 2004 (2004-06-09) paragraphs [0007], [0008] - [0021] -----	1,4-7		
X	WO 2006/050567 A1 (ULTIMATE NOMINEES PTY LTD [AU]; STRACHAN GRAHAM GEORGE [AU]) 18 May 2006 (2006-05-18) page 2, line 1 - page 4, line 6 ----- -/--	1,4-7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents :				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
18 April 2011	27/04/2011			
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/EP2010/068870

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200132 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-303688 XP002587685, &amp; JP 2001 019519 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 23 January 2001 (2001-01-23) abstract</p>	1,3,5
A	<p>----- US 6 641 661 B1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 4 November 2003 (2003-11-04) the whole document</p>	1-9
A	<p>----- EP 1 138 696 A1 (SIKA AG [CH]) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application the whole document</p>	1,4,8
A	<p>----- HÄRDTL ET AL: "Verringerung des Braunverfärbungsrisikos von Betonwaren", BFT BETONWERK + FERTIGTEIL-TECHNIK, vol. 11, 2003, pages 34-46, XP001539873, Bauverlag cited in the application the whole document</p>	1-9
A	<p>----- EP 1 160 219 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]; TAIHEIYO CEMENT CORP [JP]) 5 December 2001 (2001-12-05) the whole document</p> <p>-----</p>	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/068870
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0453921	A1	30-10-1991	AU 7501391 A	14-11-1991
			CA 2040479 A1	27-10-1991
			JP 4228462 A	18-08-1992
			NZ 237841 A	26-08-1992
			US 5108511 A	28-04-1992
			ZA 9102851 A	29-01-1992
EP 1426349	A1	09-06-2004	CA 2460517 A1	27-03-2003
			WO 03024884 A1	27-03-2003
			JP 4096192 B2	04-06-2008
			JP 2008137889 A	19-06-2008
			US 2006032409 A1	16-02-2006
			US 2004259983 A1	23-12-2004
WO 2006050567	A1	18-05-2006	US 2008011201 A1	17-01-2008
JP 2001019519	A	23-01-2001	JP 4484311 B2	16-06-2010
US 6641661	B1	04-11-2003	NONE	
EP 1138696	A1	04-10-2001	AT 253597 T	15-11-2003
			CA 2342061 A1	29-09-2001
			DE 1138697 T1	13-06-2002
			DE 60101109 D1	11-12-2003
			DE 60101109 T2	09-09-2004
			DK 1138697 T3	15-03-2004
			ES 2164623 T1	01-03-2002
			HK 1038759 A1	23-07-2004
			JP 2002003526 A	09-01-2002
			PT 1138697 E	31-03-2004
			TR 200400144 T4	21-04-2004
			US 2002002218 A1	03-01-2002
EP 1160219	A1	05-12-2001	AU 772474 B2	29-04-2004
			AU 1892901 A	25-06-2001
			CA 2363087 A1	21-06-2001
			WO 0144135 A1	21-06-2001
			JP 3784323 B2	07-06-2006
			US 2003024441 A1	06-02-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068870

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C04B40/00  
ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 453 921 A1 (GRACE W R & CO [US]) 30. Oktober 1991 (1991-10-30) Seite 3, Zeilen 29-37 Beispiel 1	1,2,5-8
X	-----	
X	EP 1 426 349 A1 (NMB LTD [JP]; SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 9. Juni 2004 (2004-06-09) Absätze [0007], [0008] - [0021]	1,4-7
X	WO 2006/050567 A1 (ULTIMATE NOMINEES PTY LTD [AU]; STRACHAN GRAHAM GEORGE [AU]) 18. Mai 2006 (2006-05-18) Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 6	1,4-7
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2011

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	DATABASE WPI Week 200132 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-303688 XP002587685, & JP 2001 019519 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 23. Januar 2001 (2001-01-23) Zusammenfassung -----	1,3,5
A	US 6 641 661 B1 (JARDINE LESLIE A [US] ET AL) 4. November 2003 (2003-11-04) das ganze Dokument -----	1-9
A	EP 1 138 696 A1 (SIKA AG [CH]) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,4,8
A	HÄRDTL ET AL: "Verringerung des Braunverfärbungsrisikos von Betonwaren", BFT BETONWERK + FERTIGTEIL-TECHNIK, Bd. 11, 2003, Seiten 34-46, XP001539873, Bauverlag in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	EP 1 160 219 A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD [JP]; TAIHEIYO CEMENT CORP [JP]) 5. Dezember 2001 (2001-12-05) das ganze Dokument -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0453921	A1	30-10-1991	AU 7501391 A 14-11-1991
			CA 2040479 A1 27-10-1991
			JP 4228462 A 18-08-1992
			NZ 237841 A 26-08-1992
			US 5108511 A 28-04-1992
			ZA 9102851 A 29-01-1992
-----			
EP 1426349	A1	09-06-2004	CA 2460517 A1 27-03-2003
			WO 03024884 A1 27-03-2003
			JP 4096192 B2 04-06-2008
			JP 2008137889 A 19-06-2008
			US 2006032409 A1 16-02-2006
			US 2004259983 A1 23-12-2004
-----			
WO 2006050567	A1	18-05-2006	US 2008011201 A1 17-01-2008
-----			
JP 2001019519	A	23-01-2001	JP 4484311 B2 16-06-2010
-----			
US 6641661	B1	04-11-2003	KEINE
-----			
EP 1138696	A1	04-10-2001	AT 253597 T 15-11-2003
			CA 2342061 A1 29-09-2001
			DE 1138697 T1 13-06-2002
			DE 60101109 D1 11-12-2003
			DE 60101109 T2 09-09-2004
			DK 1138697 T3 15-03-2004
			ES 2164623 T1 01-03-2002
			HK 1038759 A1 23-07-2004
			JP 2002003526 A 09-01-2002
			PT 1138697 E 31-03-2004
			TR 200400144 T4 21-04-2004
			US 2002002218 A1 03-01-2002
-----			
EP 1160219	A1	05-12-2001	AU 772474 B2 29-04-2004
			AU 1892901 A 25-06-2001
			CA 2363087 A1 21-06-2001
			WO 0144135 A1 21-06-2001
			JP 3784323 B2 07-06-2006
			US 2003024441 A1 06-02-2003
-----			