

(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  
7. Juni 2012 (07.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/072466 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C04B 28/02* (2006.01) *C04B 40/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/070820
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
23. November 2011 (23.11.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10192923.0 29. November 2010 (29.11.2010) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **LANGLOTZ, Jutta Karin** [DE/DE]; Bergstrasse 15, 83308 Trostberg (DE). **FRIEDRICH, Stefan** [DE/DE]; Huetweg 38 b, 84518 Garching (DE). **HESSE, Christoph** [DE/DE]; Sepp-Kiene-Str. 9, 83308 Trostberg (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 2012/072466 A1**

(54) **Title:** POWDERED ACCELERATOR

(54) **Bezeichnung :** PULVERFÖRMIGER BESCHLEUNIGER

(57) **Abstract:** The invention relates to a solid composition containing calcium silicate hydrate and at least one polymer that swells in water and can form a hydrogel, and further relates to a method for producing the composition, and to the use thereof as a setting accelerator, and as a grinding aid in cement production. The invention further relates to construction material mixtures comprising the compositions.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste Zusammensetzung enthaltend Calcium-Silikat-Hydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, weiterhin ein Verfahren zu Herstellung der Zusammensetzung, deren Verwendung als Erhärtungsbeschleuniger und als Mahlhilfe bei der Zementherstellung. Ebenso betroffen sind Baustoffmischungen, welche die Zusammensetzungen enthalten.

## Pulverförmiger Beschleuniger

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste Zusammensetzung enthaltend Calcium-Silikat-Hydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, weiterhin ein Verfahren zu Herstellung der Zusammensetzung, deren Verwendung als Erhärtungsbeschleuniger und die Verwendung als Mahlhilfsmittel bei der Herstellung von Zement. Die Erfindung betrifft auch Baustoffmischungen, welche  
10 die Zusammensetzungen enthalten.

Pulverförmige Erhärtungsbeschleuniger für zementäre Baustoffmischungen, welche sich aufgrund ihres festen Aggregatzustands grundsätzlich zum Einsatz in Trockenmörtelmischungen eignen, sind im Stand der Technik bekannt. Beispiele für solche  
15 Beschleuniger sind Calciumnitrat, Calciumformiat, Calciumchlorid und Lithiumkarbonat. Ein Nachteil chlorid-, oder nitrathaltiger Beschleuniger sind ihre negativen Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit von zum Beispiel stahlarmierten Beton. Aufgrund nationaler Normen bestehen Einsatzbeschränkungen. Ausblühungen auf der Oberfläche von erhärteten Baustoffen können, insbesondere bei Verwendung von Calciumsalzen (zum Beispiel Calciumformiat), ebenfalls ein Problem darstellen.  
20

Bei vielen Anwendungen besteht die Notwendigkeit eine noch größere Beschleunigung des Abbindens und höhere Frühfestigkeiten in zementären Systemen, wie beispielsweise in Mörtel oder Beton, zu erreichen. Die oben genannten Beschleunigertypen und  
25 sonstige marktübliche Beschleuniger ermöglichen es aber dem Fachmann derzeit nicht dieses Ziel zu erreichen, auch ist bei den marktüblichen Beschleunigern ein natürlich unerwünschter Verlust von Endfestigkeit zu beobachten, besonders bei höheren Dosierungen. Es besteht also das große Bedürfnis bei vielen Anwendungen höhere Frühfestigkeiten zu erreichen, was mit den derzeit im Stand der Technik bekannten Beschleunigern nicht möglich ist.  
30

Suspensionen von Calciumsilikathydrat (C-S-H) werden seit kurzem als hocheffiziente Beschleuniger in zementhaltigen Baustoffmischungen wie Beton eingesetzt. Sie ermöglichen es deutlich höhere Frühfestigkeiten (6 Stunden) im Vergleich zu den marktüblichen Beschleunigern zu erzielen. Dabei ist im Wesentlichen keine Abnahme der Endfestigkeiten (28 Tage) zu beobachten. Entsprechende Suspensionen werden in der  
35 WO 2010026155 A1 beschrieben. Es ist allerdings aus praktischen Gründen nicht möglich Trockenmörtelmischungen, welche als Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten, mit den wasserhaltigen Dispersionen von Calciumsilikathydrat (C-S-H) zu formulieren, da der Wassergehalt zu einer nicht akzeptablen, zumindest teilweisen vorzeitigen Hydratation des Bindemittels führen würde.  
40

Auf dem Fachgebiet zementhaltiger Trockenmörtelmischungen besteht ebenso wie für Nichttrockenmörtelanwendungen wie Beton, ein starker Bedarf nach geeigneten,

hochwirksamen Beschleunigern, um somit auch in Trockenmörtelsystemen eine deutliche Steigerung der Frühfestigkeiten, vorzugsweise ohne Verluste bei den Endfestigkeiten (Festigkeiten nach 28 Tagen) zu ermöglichen.

- 5 Als Aufgabe der vorliegenden Erfindung ergibt sich somit Beschleuniger zur Verfügung zu stellen, welche die vorstehend genannten Nachteile des Stands der Technik überwinden. Insbesondere sollen die Beschleuniger eine effektive Steigerung der Frühfestigkeiten ermöglichen, bei in Trockenmörtelmischungen gleichzeitig guter Verträglichkeit mit wasserempfindlichen, bzw. mit Wasser hydraulisch abbindenden Bindemitteln  
10 wie beispielsweise Zement. Insbesondere bevorzugt stellt sich die Aufgabe, dass bei effektiver Steigerung der Frühfestigkeiten die Endfestigkeiten der Baustoffmischungen nicht negativ beeinträchtigt werden.

- Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch eine feste Zusammensetzung enthaltend  
15 Calcium-Silikat-Hydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend genannten festen Zusammensetzungen, wobei folgende Verfahrensschritte  
a) In Kontakt bringen einer wässrigen Suspension von Calciumsilikathydrat mit mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann und  
20 b) Trocknen des Produkts aus dem Schritt a) bei Temperaturen unter 140 °C, bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 100 °C, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 80 °C und am meisten bevorzugt bei Temperaturen zwischen 15 °C und 80 °C, durchgeführt werden.

- 25 Auch wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung der Zusammensetzungen als Erhärtungsbeschleuniger in Zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement enthaltenden Baustoffmischungen oder in Baustoffmischungen enthaltend Zement und Bindemittel, welche auf Calciumsulfat basieren. Insbesondere bevorzugt sind Baustoffmischungen, die als Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten. Ebenfalls wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Mahlhilfsmittel bei der Herstellung von Zement. Die Aufgabe wird auch gelöst durch Baustoffmischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, ge-  
30 brannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement, oder Baustoffmischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, Zement und Bindemittel, welche auf Calciumsulfat basieren.  
35

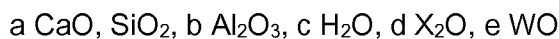
- Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im festen Aggregatzustand vor. Die  
40 Zusammensetzung ist bevorzugt pulverförmig und bevorzugt als Abbinde- und Aushärtungsbeschleuniger für zementhaltige Bindemittelsysteme geeignet. Bevorzugt sollte der Wasseranteil in der erfindungsgemäßen festen Zusammensetzung kleiner als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 10 Gew.-% sein.

Die erfindungsgemäße feste Zusammensetzung ist bevorzugt eine Beschleunigerzusammensetzung. Sie enthält eine anorganische und eine organische Komponente. Die anorganische Komponente kann als modifiziertes, feindisperses Calciumsilikathydrat (C-S-H) angesehen werden, welches Fremdionen wie Magnesium, Aluminium oder Sulfat enthalten kann.

Das Calciumsilikathydrat (als Edukt zur Weiterverarbeitung) kann zunächst in Form einer wässrigen Suspension, bevorzugt in Gegenwart eines Kammpolymer-Fließmittels hergestellt werden, wie in der WO 2010/026155 A1 beschrieben. Bevorzugt können die Suspensionen nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 15 bis 38 der WO 2010/026155 A1 hergestellt werden. Dabei findet bevorzugt die Reaktion einer wasserlöslichen Calciumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung statt, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Calciumverbindung mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält.

Üblicherweise wird dabei eine das Calciumsilikathydrat (C-S-H) in feindisperser Form enthaltende Suspension erhalten. Bevorzugt beträgt der Feststoffgehalt der Suspension zwischen 5 und 35 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 15 und 25 Gew.-%.

Die anorganische Komponente Calciumsilikathydrat (C-S-H) kann in den meisten Fällen bezüglich ihrer Zusammensetzung durch die folgende Summenformel beschrieben werden:



X ist ein Alkalimetall

W ist ein Erdalkalimetall, bevorzugt ist W ein Erdalkalimetall, welches sich von Calcium unterscheidet,

	$0,1 \leq a \leq 2$	vorzugsweise	$0,66 \leq a \leq 1,8$
	$0 \leq b \leq 1$	vorzugsweise	$0 \leq b \leq 0,1$
35	$1 \leq c \leq 6$	vorzugsweise	$1 \leq c \leq 6,0$
	$0 \leq d \leq 1$	vorzugsweise	$0 \leq d \leq 0,4$
	$0 \leq e \leq 2$	vorzugsweise	$0 \leq e \leq 0,1$

Besonders bevorzugt sind die Molverhältnisse so gewählt, dass in der obigen Summenformel die bevorzugten Bereiche für a, b und e erfüllt sind ( $0,66 \leq a \leq 1,8$ ;  $0 \leq b \leq 0,1$ ;  $0 \leq e \leq 0,1$ ).

Vorzugsweise liegt das Calcium-Silikat-Hydrat in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Form von Foshagit, Hillebrandit, Xonotlit, Nekoit, Clinotobermorit, 9Å - Tobermorit (Riversiderit), 11Å - Tobermorit, 14 Å – Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Calcium Chondroit, Awillit,  $\alpha$  - C<sub>2</sub>SH, Dellait, Jaffeit, Rosenhahnit, Killalait und/oder Suolunit vor, besonders bevorzugt als Xonotlit, 9Å-Tobermorit (Riversiderit), 11Å - Tobermorit, 14 Å – Tobermorit (Plombierit), Jennit, Metajennit, Awillit und/oder Jaffeit. Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von Calcium zu Silicium im Calcium-Silikat-Hydrat von 0,6 bis 2 und besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,8. Das molare Verhältnis von Calcium zu Wasser im Calciumsilikathydrat beträgt vorzugsweise 0,6 bis 6, besonders bevorzugt 0,6 bis 2 und insbesondere bevorzugt 0,8 bis 2.

Bevorzugt ist die Partikelgröße des Calciumsilikathydrats (C-S-H) in den erfindungsgemäßen festen Zusammensetzungen kleiner als 1.000 nm, besonders bevorzugt kleiner als 500 nm und insbesondere bevorzugt kleiner als 200 nm, gemessen durch Lichtstreuung mit dem Gerät ZetaSizer Nano der Firma Malvern.

Die organische Komponente der Zusammensetzung stellt mindestens ein wasserquellbares Polymer dar, welches ein Hydrogel ausbilden kann. Hydrogele sind definiert als ein Wasser enthaltendes, aber wasserunlösliches Polymer, dessen Moleküle chemisch, zum Beispiel durch kovalente oder ionische Bindungen, oder physikalisch, z. B. durch Verschlaufen der Polymerketten, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Eine Verknüpfung über kovalente Bindungen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks ist dabei bevorzugt. Durch eingebaute hydrophile Polymerkomponenten quellen sie in Wasser unter beträchtlicher Volumenzunahme, ohne aber ihren stofflichen Zusammenhalt zu verlieren. Dabei nehmen sie beträchtliche Mengen an Wasser auf. In der vorliegenden Erfindung stellen die wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, die getrockneten Vorstufen der Hydrogele dar. Die wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, werden auch Superabsorber genannt. Sie können bei Kontakt mit Wasser dieses bis zu einem Vielfachen des eigenen Gewichts aufnehmen. Die Bestimmung der Aufnahmekapazität der erfindungsgemäßen wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, erfolgt gemäß der für die Hygieneindustrie entwickelten Norm edana 441.2-02 unter folgender Abwandlung der Norm. Es wird bei dem Test an Stelle einer 0.9 % wässrigen NaCl-Lösung eine 1 % wässrige Lösung von Calciumformiat eingesetzt. Diese auch "Teebeuteltest" genannte Methode wird ausgeführt, indem man eine definierte Menge (etwa 200 mg) superabsorbierendes Polymer in einen Teebeutel einschweißt und 30 Minuten in die 1 % wässrige Lösung von Calciumformiat eintaucht. Anschließend lässt man die Teebeutel fünf Minuten lang abtropfen und wiegt sie aus. Ein Teebeutel ohne superabsorbierendes Polymer wird als Blindwert mitgeprüft. Zur Berechnung der Aufnahmekapazität verwendet man folgende Formel:

$$\text{Aufnahmekapazität} = (\text{Auswaage} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage}) / \text{Einwaage} \text{ (g/g)}$$

Bevorzugt beträgt die nach der Norm edana 441.2-02 unter Einsatz einer 1 % wässrigen Lösung von Calciumformiat geprüfte Aufnahmekapazität der erfindungsgemäßen

wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, mehr als 5g/g besonders bevorzugt mehr als 15 g/g und insbesondere bevorzugt mehr als 20 g/g.

Die wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, sind bevorzugt vernetzte hydrophile Polymere. Beispiele für erfindungsgemäße wasserquellbare Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, sind unter anderem  $\alpha$  ) anionische vernetzte Polyelektrolyte,  $\beta$  ) kationische vernetzte Polyelektrolyte,  $\gamma$  ) ampholytische vernetzte Polyelektrolyte und/oder  $\delta$  ) nichtionische vernetzte Polymere, bevorzugt nichtionische vernetzte Polymere aus radikalischer Polymerisation. Es können eine oder mehrere der vorstehend genannten Alternativen an wasserquellbaren Polymeren, welche ein Hydrogel ausbilden können, zum Einsatz kommen. Diese Alternativen werden bei den weiteren bevorzugten Ausführungsformen weiter im Detail erläutert.

Innerhalb der Gruppe der Polyelektrolyte, insbesondere der  $\alpha$  ) anionischen, vernetzten Polyelektrolyte und der  $\gamma$  ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyte weniger bevorzugt sind wasserquellbare Polymere, die auf vernetzten Polycarboxylaten basieren, insbesondere auf reinen Polycarboxylaten oder auf Polymeren mit einem sehr hohen Polycarboxylatanteil, da deren Wasseraufnahmefähigkeit in stark ionischen Lösungen (wie in Baustoffmischungen meist der Fall) nur relativ schwach ist. Solche Polymere kommen beispielsweise in der Hygieneindustrie zum Einsatz.

In vorliegender Erfindung ist es vorteilhaft, solche Superabsorber zu verwenden, die auch bei hohen Salzkonzentrationen, insbesondere hohen Calciumionenkonzentrationen wie sie üblicher Weise in zementären wässrigen Systemen vorliegen, ein hohes Wasserabsorptionsvermögen aufweisen. Bevorzugt sind also ionische wasserquellbare Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, insbesondere  $\alpha$  ) anionische, vernetzte Polyelektrolyte,  $\beta$  ) kationische vernetzte Polyelektrolyte und/oder  $\gamma$  ) ampholytische vernetzte Polyelektrolyte.

Es können auch  $\delta$  ) nichtionische vernetzte Copolymere eingesetzt werden, die ein niedrigeres Wasserabsorptionsvermögen aufweisen, welches allerdings von der Salzfracht nahezu unbeeinflusst ist.

Die wasserquellbaren Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, dürften bei in Kontakt bringen mit einer wässrigen Suspension feinteiligen Calciumsilikathydrats (C-S-H) das Calciumsilikathydrat in das dreidimensionale Netzwerk mit aufnehmen. Beim Trocknen des so entstandenen Hydrogels wird vermutlich das dreidimensionale Polymer Netzwerk die Calciumsilikathydrat-Feinpartikel so umschließen, dass eine gewisse Abschirmung gegenüber anderen Calciumsilikathydrat-Partikeln erfolgt. Somit kann eine Agglomeration der Feinpartikel beim Trocknen weitgehend verhindert werden. Es ist davon auszugehen, dass der beim Trocknungsprozess stabilisierende Effekt der erfindungsgemäßen wasserquellbaren Polymere auf vorhergehend geschildertem Sachverhalt beruht. Trocknungsversuche (zum Vergleich) von feinteiligem Calciumsilikathydrat (C-S-H) ohne einen Stabilisator oder unter Zusatz nicht erfindungsgemäßer

Stoffe ergaben weniger wirksame Beschleuniger. Dies wird auf eine Agglomeration der Calciumsilikathydrat (C-S-H) Teilchen in Abwesenheit des erfindungsgemäßen Stabilisators zurückgeführt. Erst durch den Einsatz wasserquellbarer Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, wurde es möglich die in der wässrigen Suspension weitgehend stabilen, feinteiligen Calciumsilikathydrat-Partikel auch beim Trocknen so zu stabilisieren, dass diese in den festen Aggregatzustand ohne wesentlichen Verlust an Wirksamkeit (als Beschleuniger) überführt werden können.

Bevorzugt sind feste Zusammensetzungen enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, wobei das Calciumsilikathydrat nicht aus einer Hydratationsreaktion von (Portland)zement mit Wasser stammt.

Bevorzugt sind feste Zusammensetzungen enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, wobei die feste Zusammensetzung keinen (Portland)zement enthält. Besonders bevorzugt sind feste Zusammensetzungen enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, wobei die feste Zusammensetzung keinen (Portland)zement enthält, der mit Wasser in Berührung gekommen ist. Unter (Portland)zement, der mit Wasser in Berührung gekommen ist, sollen dabei auch inzwischen getrocknete Mischungen von (Portland)zement und Wasser verstanden werden, welche einen bevorzugt geringen Wasseranteil enthalten können.

Bevorzugte Ausführungsformen der wasserquellbaren Polymere sind in den abhängigen Ansprüchen genannt und werden im Folgenden erläutert. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis des wasserquellbaren Polymers, welches ein Hydrogel ausbilden kann, zum Calciumsilikathydrat von 1:10 bis 3:1, besonders bevorzugt von 1:5 bis 2:1. Bei Einsatz von weniger wasserquellbarem Polymer als es dem vorgenannten Gewichtsverhältnis entspricht, wird die Stabilisierungswirkung der wasserquellbaren Polymere beim Trocknen zu schwach und die Effizienz als Beschleuniger der Zusammensetzungen im festen Aggregatzustand lässt nach. Noch größere Mengen an Stabilisator bewirken keine wesentliche weitere Verbesserung bei der Wirksamkeit der Beschleuniger, die Wirtschaftlichkeit der Zusammensetzungen ist kaum mehr gegeben.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, bei denen das wasserquellbare Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, ausgewählt ist aus der Gruppe

- α ) anionischer vernetzter Polyelektrolyte,
- β ) kationischer vernetzter Polyelektrolyte,
- γ ) ampholytischer vernetzter Polyelektrolyte und/oder
- δ ) nichtionischer vernetzter Polymere, bevorzugt nichtionischer vernetzter Polymere aus radikalischer Polymerisation.

Der Begriff „vernetzt“ bedeutet dabei bevorzugt, dass mindestens eine Vernetzergruppe in den jeweiligen wasserquellbaren Polymeren vorhanden ist, welche eine, bevorzugt kovalente, Bindungsverknüpfung zwischen mindestens zwei Polymerbestandteilen, die sich von der Vernetzergruppe unterscheiden, bewirken. Die Bindungsverknüpfung zwischen den Polymerbestandteilen durch die Vernetzergruppe bevorzugt so ausgestaltet, dass an den Bindungsverknüpfungen bevorzugt eine Verzweigung vorliegt. Der Begriff „vernetzt“ bedeutet besonders bevorzugt, dass mehr als eine Vernetzergruppe in den jeweiligen wasserquellbaren Polymeren vorhanden sind, welche mehrere, bevorzugt kovalente Bindungsverknüpfungen zwischen Polymerbestandteilen, die sich von der Vernetzergruppe unterscheiden, bewirken.

Insbesondere bevorzugt sind vernetzende Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen. Diese können beispielsweise zusammen mit radikalisch polymerisierbaren, nur eine ethylenisch ungesättigte Vinylgruppe aufweisenden Monomeren in einer radikalischen (Co)polymerisation zu den jeweiligen wasserquellbaren Polymeren umgesetzt werden.

Die Alternative  $\alpha$  ) der anionischen vernetzten Polyelektrolyte umfasst Polymere welche als anionische Gruppen bevorzugt Sulfonate, Sulfate, Phosphate und/oder Phosphate enthalten. Sulfonate sind als anionische Gruppe besonders bevorzugt. Weniger bevorzugt sind Polymere mit einem sehr hohen Anteil an Carboxylatgruppen. Carboxylate sind weniger bevorzugt, weil sie in stark ionenhaltigen, insbesondere calciumhaltigen, wässrigen Systemen keine starke Wasserabsorption und Wirksamkeit als Superabsorber entwickeln können. Der Anteil von Carboxylatgruppen bezogen auf die Gesamtmenge aller anionischen Gruppen beträgt bevorzugt weniger als 40 mol %.

Die Alternative  $\beta$  ) der kationischen vernetzten Polyelektrolyte umfasst Polymere welche als kationische Gruppen bevorzugt quartäre Ammoniumsalze aufweisen.

Die Alternative  $\gamma$  ) ampholytischer vernetzter Polyelektrolyte umfasst Polymere, welche sowohl anionische Gruppen enthalten, bevorzugt die vorstehend unter  $\alpha$  ) genannten anionischen Gruppen, als auch kationische Gruppen enthalten, bevorzugt die vorstehend unter  $\beta$  ) genannten kationischen Gruppen. Das Verhältnis der Anzahl von anionischen zu kationischen Gruppen beträgt bevorzugt zwischen 95:5 und 5:95, besonders bevorzugt zwischen 80:20 und 20:80.

Bevorzugt werden die  $\alpha$  ) anionischen vernetzten Polyelektrolyte,  $\beta$  ) kationischen vernetzten Polyelektrolyte und  $\gamma$  ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyte aus radikalischer Polymerisation erhalten.

40

Die Alternative  $\delta$  ) nichtionischer vernetzter Polymere, umfasst nichtionische Polymere. Bevorzugt sind diese Polymere hydrophil, um trotz des Fehlens von Ladungen eine

ausreichende Wasseraufnahmefähigkeit zu erreichen. Bevorzugt werden die nichtionischen vernetzten Polymere aus radikalischer Polymerisation erhalten.

5 Wenn die  $\alpha$ ) anionischen vernetzten Polyelektrolyte,  $\beta$ ) kationischen vernetzten Polyelektrolyte,  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyte oder  $\delta$ ) nichtionischen vernetzten Polymere aus radikalischer Polymerisation erhalten werden, kommen bevorzugt Monomere, welche eine Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk bewirken, zum Einsatz. Vorzugsweise weisen die vernetzenden Monomere mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen auf, welche zur radikalischen Polymerisation geeignet sind. Eine detaillierte Beschreibung der vernetzenden Monomere erfolgt bei der Beschreibung weiterer bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung.

15 Bevorzugt werden sowohl die anionischen, die kationischen, die ampholytischen vernetzten Polyelektrolyte, als auch die nichtionischen vernetzten Polymere durch radikalische Polymerisation entsprechend geladener oder ungeladener Monomere erzeugt. Bei der anionischen und der kationischen Variante kommen dabei nur die entsprechend geladenen Monomere zum Einsatz, bei den ampholytischen Polyelektrolyten sowohl anionische als auch kationische Monomere. Bei den nichtionischen vernetzten Polymeren kommen ungeladene Monomere zum Einsatz. Allerdings sind nichtionische, also neutrale Monomere bei allen drei Alternativen  $\alpha$ ),  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) nicht ausgeschlossen.

25 Bevorzugt enthalten die Polymere der Alternative  $\alpha$ ) Struktureinheiten, die sich von anionischen Monomeren ableiten, insbesondere bevorzugt von Sulfonaten. Bevorzugt enthalten die Polymere der Alternative  $\alpha$ ) Struktureinheiten, die sich von anionischen Monomeren, bevorzugt von Sulfonaten, ableiten, in einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, bezogen auf die Summe aller Monomere.

30 Bevorzugt enthalten die Polymere der Alternative  $\beta$ ) Struktureinheiten, die sich von kationischen Monomeren ableiten, in einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, bezogen auf die Summe aller Monomere.

35 Bei den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten ist bevorzugt die Summe aus Struktureinheiten, die sich von anionischen und kationischen Monomeren ableiten, bezogen auf die Summe aller Monomere größer als 5 mol %, besonders bevorzugt größer als 20 mol %. Das Verhältnis von Struktureinheiten, die sich von anionischen Monomeren ableiten zu Struktureinheiten, die sich von kationischen Monomeren ableiten, beträgt vorzugsweise von 95:5 bis 5:95, besonders bevorzugt von 80:20 bis 20:80.

40 Die Herstellung der erfindungsgemäßen wasserquellbaren Polymere kann in an sich bekannter Weise durch Verknüpfung der die jeweiligen Struktureinheiten bildenden

Monomere durch radikalische Polymerisation erfolgen. Alle als Säure vorliegenden Monomere können als freie Säuren oder in deren Salzform polymerisiert werden. Ferner kann die Neutralisation der Säuren durch Zugabe entsprechender Basen auch nach der Copolymerisation erfolgen, eine Teilneutralisation vor oder nach der Polymerisation ist ebenfalls möglich. Die Neutralisation der Monomere, bzw. der Copolymere kann beispielsweise mit den Basen Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesiumhydroxid und/oder Ammoniak erfolgen. Ebenfalls als Basen geeignet sind primäre, sekundäre oder tertiäre, jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen aufweisende C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylamine, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolamine, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylamine und/oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Arylamine. Es können eine oder mehrere Basen eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt ist Natriumhydroxid. Die anorganischen oder organischen Basen sollen so ausgewählt werden, dass sie mit der jeweiligen Säure relativ gut wasserlösliche Salze bilden.

Die Copolymerisation der Monomere erfolgt bevorzugt durch radikalische Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um hydrophile, in Wasser quellbare Copolymere handelt, ist die Polymerisation in wässriger Phase, die Polymerisation in umgekehrter Emulsion, bzw. die Polymerisation in inverser Suspension bevorzugt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen erfolgt die Umsetzung als Gelpolymerisation oder als inverse Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln.

Die Herstellung des superabsorbierenden Polymers kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als adiabatische Polymerisation durchgeführt und sowohl mit einem Redox-Initiatorsystem als auch mit einem Photoinitiator gestartet werden. Außerdem ist eine Kombination von beiden Startvarianten möglich. Das Redox-Initiatorsystem besteht aus mindestens zwei Komponenten, einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem organischen oder anorganischen Reduktionsmittel. Häufig werden dabei Verbindungen mit Peroxideinheiten verwendet, z.B. anorganische Peroxide wie Alkalimetall- und Ammoniumpersulfat, Alkalimetall- und Ammoniumperphosphate, Wasserstoffperoxid und dessen Salze (Natriumperoxid, Bariumperoxid) oder organische Peroxide wie Benzoylperoxid, Butylhydroperoxid oder Persäuren wie Peressigsäure. Daneben können aber auch andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, zum Beispiel Kaliumpermanganat, Natrium- und Kaliumchlorat, Kaliumdichromat usw. Als Reduktionsmittel können schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Sulfinsäure, organische Thiole (zum Beispiel Ethylmercaptan, 2-Hydroxyethanthiol, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure) und andere verwendet werden. Daneben sind Ascorbinsäure und niedervalente Metallsalze möglich [Kupfer(I); Mangan(II); Eisen(II)]. Auch Phosphorverbindungen können verwendet werden, zum Beispiel Natriumhypophosphit.

Im Falle einer Photopolymerisation wird diese mit UV-Licht gestartet, welches den Zerfall eines Photoinitiators bewirkt. Als Photoinitiator können zum Beispiel Benzoin und Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil und seine Derivate, wie Benzilketale, Aryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid und/oder Acetophenonderivate verwendet werden.

Der Gewichtsanteil der oxidierenden und der reduzierenden Komponente im Falle der Redox-Initiatorsysteme liegt bevorzugt jeweils im Bereich zwischen 0,00005 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt jeweils zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%. Für Photoinitiatoren liegt dieser Bereich bevorzugt zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,002 und 0,05 Gew.-%. Die genannten Gew.-%-Angaben für oxidierende und reduzierende Komponente und Photoinitiatoren beziehen sich dabei jeweils auf die Masse der zur Copolymerisation eingesetzten Monomere.

Die Copolymerisation wird bevorzugt in wässriger Lösung, bevorzugt in konzentrierter wässriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß (Batchverfahren) oder kontinuierlich nach der in der US-A-4857610 beschriebenen „endlosen Band“ Methode durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit ist die Polymerisation in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Knetreaktor. Der Prozess wird üblicherweise bei einer Temperatur zwischen -20 und 20 °C, bevorzugt zwischen -10 und 10 °C gestartet und bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, wobei durch die Polymerisationswärme eine vom Monomergehalt abhängige maximale Endtemperatur von 50 bis 150 °C erhalten wird. Nach dem Ende der Copolymerisation erfolgt in der Regel eine Zerkleinerung des als Gel vorliegenden Polymerisates. Das zerkleinerte Gel wird im Falle einer Durchführung im Labormaßstab in einem Umlufttrockenschrank bei 70 bis 180 °C, bevorzugt bei 80 bis 150 °C getrocknet. Im industriellen Maßstab kann die Trocknung auch auf kontinuierliche Weise in den gleichen Temperaturbereichen, zum Beispiel auf einem Bandtrockner oder in einem Wirbelbettrockner erfolgen.

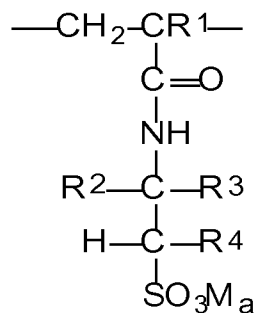
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Copolymerisation als inverse Suspensionspolymerisation der wässrigen Monomerphase in einem organischen Lösemittel. Hierbei wird bevorzugt so verfahren, dass man das in Wasser gelöste und gegebenenfalls neutralisierte Monomergemisch in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in welchem die wässrige Monomerphase nicht oder schwer löslich ist, polymerisiert. Vorzugsweise wird in Gegenwart von "Wasser in Öl"-Emulgatoren (W/O-Emulgatoren) und/oder Schutzkolloiden auf Basis nieder- oder hochmolekularer Verbindungen gearbeitet, die in Anteilen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, verwendet werden. Die W/O-Emulgatoren und Schutzkolloide werden auch als Stabilisatoren bezeichnet. Es können übliche, in der inversen Suspensionspolymerisationstechnik als Stabilisatoren bekannte Verbindungen wie Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose, Methylcellulose, Celluloseacetatbutyratmischether, Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat, aus Styrol und Butylacrylat, Polyoxyethylensorbitanmonooleat, -laurat, bzw. -stearat und Blockcopolymere aus Propylen- und/oder Ethylenoxid verwendet werden.

Als organische Lösemittel kommen beispielsweise lineare aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine), cyclo-aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Decalin,  
 5 sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol zum Einsatz. Darüber hinaus eignen sich Alkohole, Ketone, Carbonsäureester, Nitroverbindungen, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, Ether und viele andere organische Solventien. Bevorzugt sind solche organischen Lösemittel, die mit Wasser azeotrope Gemische bilden, besonders bevorzugt sind solche, die dabei einen möglichst hohen Wasseranteil  
 10 im Azeotrop aufweisen.

Die wasserquellbaren Copolymere fallen zunächst in gequollener Form als fein verteilte wässrige Tröpfchen im organischen Suspensionsmedium an und werden vorzugsweise durch Entfernen des Wassers als feste kugelförmige Partikel im organischen Suspensionsmittel isoliert. Nach Abtrennung des Suspensionsmittels und Trocknung verbleibt  
 15 ein pulverförmiger Feststoff. Die inverse Suspensionspolymerisation hat bekanntlich den Vorteil, dass durch Variation der Polymerisationsbedingungen die Partikelgrößenverteilung der Pulver kontrolliert werden kann und damit ein zusätzlicher Verfahrensschritt (Mahlvorgang) zur Einstellung der Partikelgrößenverteilung meist vermieden  
 20 werden kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass in den anionischen vernetzten Polyelektrolyten  $\alpha$  ) sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I), bevorzugt in  
 25 einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, enthalten sind,

(I)



30 worin

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff und/oder einen Methylrest repräsentiert wird,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils  
 35 durch Wasserstoff, einen aliphatischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 14 C-Atomen repräsentiert werden,

M gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation und/oder ein Ammoniumion repräsentiert wird,

a gleich oder verschieden ist und durch  $1/2$  und/oder 1 repräsentiert wird. Im Fall zweiwertiger Metallkationen nimmt a den Wert  $1/2$  an.

5

Bevorzugt geht die der allgemeinen Formel (I) entsprechende sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheit aus der Copolymerisation von einer oder mehreren der Monomerspezies 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, und / oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure, bzw. jeweils den Salzen der genannten Säuren hervor. Besonders bevorzugt sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Salzverbindungen. Die den Salzverbindungen der Säuren zugehörigen Kationen können dabei jeweils als ein- oder zweiwertige Metallkationen vorliegen, wie vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen oder als Ammoniumionen, die sich ableiten von Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylaminen,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkanolaminen,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkylaminen und  $C_6$ - bis  $C_{14}$ -Arylaminen. Die Alkylreste können jeweils verzweigt oder unverzweigt sein. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin sowie Diphenylamin. Bevorzugte Kationen sind Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen, besonders bevorzugt ist das Natriumion.

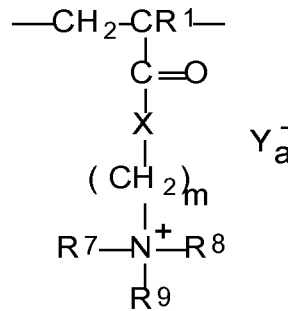
Als weitere anionische Monomerkomponenten können in den  $\alpha$ ) anionischen vernetzten Polyelektrolyten, als auch in den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten, zusätzlich ethylenisch ungesättigte, wasserlösliche Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydride bei der Polymerisation verwendet werden, bevorzugt in einer Menge von weniger als 40 mol %, besonders bevorzugt weniger als 25 mol %, bezogen auf die Gesamtmolzahl aller Monomere in dem wasserquellbaren Polymer. Bei den ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren kann es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure,  $\beta$ -Methacrylsäure (Crotonsäure),  $\alpha$ -Phenylacrylsäure,  $\beta$ -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure,  $\alpha$ -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure,  $\beta$ -Stearylacrylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesacronsäure, Glutaconsäure, Aconit-säure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Tricarboxyethylen handeln. Als Carbonsäureanhydrid kann Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Die vorstehend genannten weiteren anionischen Monomerkomponenten können auch in den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten als anionische Komponente enthalten sein, bevorzugt in einer Menge von weniger als 40 mol %, besonders bevorzugt weniger als 25 mol %, bezogen auf die Gesamtmolzahl aller Monomere in dem wasserquellbaren Polymer.

40

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass in den kationischen vernetzten Polyelektrolyten  $\beta$ ) kationische, ein quaterniertes Stickstoffatom aufweisende Struktureinheiten der allge-

meinen Formel (II), bevorzugt in einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, enthalten sind,

(II)



5

worin

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff und/oder einen Methylrest repräsentiert wird,

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>

10 jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils durch Wasserstoff, einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen und/oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, repräsentiert werden,

m gleich oder verschieden ist und durch eine ganze Zahl von 1 bis 6 repräsentiert

15 wird,

X gleich oder verschieden ist und durch Sauerstoff und/oder N-R<sup>10</sup> repräsentiert wird,

Y<sub>a</sub><sup>-</sup> gleich oder verschieden ist und durch ein Halogenid, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat und/oder Sulfat, repräsentiert wird,

20 a gleich oder verschieden ist und durch 1/2 und/oder 1 repräsentiert wird. Im Fall zweifach geladener Ionen wie Sulfat nimmt a den Wert 1/2 an.

In den kationischen wasserquellbaren Polyelektrolyten geht die der allgemeinen Formel (III) entsprechende, ein quaterniertes Stickstoffatom aufweisende Struktureinheit

bevorzugt hervor aus der Polymerisation von einer oder mehreren Monomerspezies

25 ausgewählt aus der Gruppe der [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniumsalze, [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniumsalze, [3-(Acryloyl-amino)-propyl]-trimethylammoniumsalze und / oder [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumsalze.

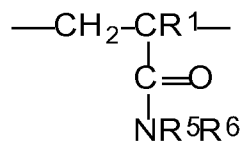
30 Bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass in den γ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und kationische, ein quaterniertes Stickstoffatom aufweisende Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II) enthalten sind. Die Strukturformeln (I) und (II) wurden schon vorstehend beschrieben. Die anionischen

35 Monomere gemäß der Formel (I) sind bevorzugt in einer Menge von 5 bis 95 mol %, die kationischen Monomere gemäß der Formel (II) bevorzugt in einer Menge von 5 bis

95 mol % in den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten enthalten. Die Summe der kationischen und der anionischen Polymere beträgt bevorzugt 5 mol % bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 mol % bis 80 mol %. Die vorstehend gemachten Angaben in mol % beziehen sich jeweils auf die Summe aller durch radikalische Polymerisation erhältlichen Struktureinheiten, in anderen Worten auf die Summe aller Monomere in den jeweiligen Polymeren.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass (meth)acrylamidgruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (III), bevorzugt in einer Menge von 30 bis 94 mol %, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 80 mol %, jeweils bezogen auf die Gesamtzahl aller durch radikalische Polymerisation erhältlichen Struktureinheiten, in den  $\alpha$ ) anionischen vernetzten Polyelektrolyten, in den  $\beta$ ) kationischen vernetzten Polyelektrolyten und/oder  $\gamma$ ) in den ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten, enthalten sind,

(III)



20 worin  
 $R^1$  die vorstehend genannte Bedeutung hat,  
 $R^5$  und  $R^6$  jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils durch Wasserstoff, einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5  
 25 bis 8 C-Atomen und/oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen repräsentiert wird.

Beispielsweise gehen die Struktureinheiten (III) aus der Copolymerisation von einer oder mehreren der Monomerspezies Acrylamid, Methacrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid und/oder N-tertiär Butylacrylamid hervor. Bevorzugt sind Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, und Methacrylamid, besonders bevorzugt ist Acrylamid. In den anionischen, in den kationischen und in den ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten sind die  
 35 (meth)acrylamidgruppenhaltigen Struktureinheiten der Strukturformel (III) bevorzugt von 30 bis 94 mol %, bevorzugt von 40 bis 80 mol % und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 70 mol % enthalten, jeweils bezogen auf die Gesamtzahl aller durch radikalische Polymerisation erhältlichen Struktureinheiten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die  $\delta$ ) nichtionischen vernetzten Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können, (meth)acrylamidgruppenhaltigen Struktureinheiten der allgemeinen Formel (III). Die Formel (III) wurde vorstehend erläutert. Bevorzugt gehen die Struktureinheiten (III) aus der Copolymerisation von einer oder mehreren der ebenfalls vorstehend genannten acrylamidgruppenhaltigen Monomerspezies hervor. Bevorzugt sind wiederum (Meth)acrylamid, und N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, besonders bevorzugt ist Acrylamid. Die Struktureinheiten gemäß der Formel (III) sind bevorzugt in einer Menge von 50 bis 99,99 mol % enthalten, jeweils bezogen auf die Gesamtzahl aller durch radikalische Polymerisation erhältlichen Struktureinheiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, wobei die Alternativen

- $\alpha$ ) anionische vernetzte Polyelektrolyte,
  - $\beta$ ) kationische vernetzte Polyelektrolyte,
  - $\gamma$ ) ampholytische vernetzte Polyelektrolyte und/oder
  - $\delta$ ) nichtionische vernetzte Polymere
- dadurch gekennzeichnet sind, dass das wasserquellbare Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, Struktureinheiten enthält, die sich von Monomeren ableiten, welche nur eine radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Vinylgruppe aufweisen und vernetzende Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen, wobei bevorzugt der Anteil der Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen von 0.01 bis 10 mol %, besonders bevorzugt 0.1 bis 5 mol %, bezogen auf die Summe alle Monomere beträgt.

Die Vernetzung der Polymere zu einem dreidimensionalen Netzwerk kann bevorzugt bei den Alternativen  $\alpha$ ),  $\beta$ ),  $\gamma$ ) und  $\delta$ ) während der radikalischen Polymerisation erfolgen, durch Einpolymerisation vernetzender Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen. In den jeweiligen wasserquellbaren Polymeren  $\alpha$ ),  $\beta$ ),  $\gamma$ ) oder  $\delta$ ) beträgt bevorzugt der Anteil der Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen, von 0.01 bis 10 mol %, besonders bevorzugt 0.1 bis 5 mol %, bezogen auf die Summe aller Monomere in dem jeweiligen wasserquellbaren Polymer. Der Effekt der mehrfach ethylenisch ungesättigten Vinylgruppen beruht darauf, dass sie zur Ausbildung eines Netzwerks durch eine Vernetzung führen, bzw. eine Verbrückung von Polymerketten bewirken. Ohne vernetzende Monomere würde man bekanntlich geradkettige Polymere erhalten.

Beispielsweise können die Struktureinheiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte Vinylgruppen aufweisen (Vernetzermomere) mindestens zwei (Meth)acrylatgruppen, Vinylethergruppen, Allylgruppen und / oder (Meth)acrylamid-Gruppen aufweisen.

Man unterscheidet hydrolyselabile und hydrolysestabile Vernetzer. Unter einem hydrolysestabilen Vernetzer soll ein Vernetzer verstanden werden, der - im Netzwerk eingebaut - pH-Wert-unabhängig, insbesondere bevorzugt auch bei einem hohen pH-Wert von größer als 7, bevorzugt größer als 9, seine vernetzende Wirkung behält. Die Verknüpfungspunkte des Netzwerkes, welche bevorzugt durch radikalische Polymerisation von Vernetzermomeren mit mehrfach ethylenisch ungesättigten Vinylgruppen eingeführt werden, können also nicht durch eine pH-Wert-Änderung des Quellmediums aufgebrochen werden. Unter dem Quellmedium soll die wasserhaltige, bauchemische Mischung verstanden werden, in welche die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Zweck der Beschleunigung des Abbindens und zur Steigerung der Frühfestigkeiten eingebracht werden. Meist ist diese aufgrund des Zementgehalts stark alkalisch. Beispiele für hydrolysestabile Vernetzer sind N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid und mehr als eine Maleinimidgruppe pro Molekül aufweisende Monomere wie Hexamethylenbismaleinimid; mehr als eine Vinylethergruppe pro Molekül aufweisende Monomere wie Ethylenglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether und/oder Cyclohexandioldivinylether, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dioldivinylether. Auch können Allylamino- oder Allylammonium-Verbindungen mit mehr als einer Allylgruppe, wie Triallylamin und/oder Tetraallylammoniumsalze eingesetzt werden. Zu den hydrolysestabilen Vernetzern gehören auch die Allylether, wie Tetraallyloxyethan und Pentaerythrittriallylether.

20

In manchen Anwendungen, besonders wenn es sich um standfeste Systeme wie Fliesenkleber handelt, ist es vorteilhaft hydrolysestabile Vernetzer zu benutzen, da diese als Superabsorber beim Anmischen des Trockenmörtels, bzw. des Fliesenklebers mit Wasser wirken. Ein Teil des Wassers wird dem Baustoff entzogen und vorteilhafter Weise kann die Dosierung anderer Additive wie Dispersionspulver und Celluloseether reduziert werden. Dieser Effekt wurde in der DE 10 2007 027470 A1 beschrieben. Im Gegensatz dazu stehen hydrolyselabile Vernetzer, die - im Netzwerk eingebaut - ihre vernetzende Wirkung durch eine Änderung des pH-Wertes, insbesondere eine Erhöhung des pH-Wertes, verlieren können. Selbstverständlich können auch hydrolyselabile und hydrolysestabile Vernetzer kombiniert werden.

30

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in den wasserquellbaren Polymeren, welche durch radikalische Polymerisation erhalten werden, bezogen auf die Gesamtanzahl aller Monomere, weniger als 40 mol %, besonders bevorzugt weniger als 25 mol %, carboxylische Monomere, bevorzugt monocarboxylische Monomere enthalten sind. Carboxylische Monomere können aufgrund ihres anionischen Charakters insbesondere in den  $\alpha$ ) anionischen vernetzten Polyelektrolyten und/oder in den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten einpolymerisiert werden.

40

In den wasserquellbaren Polymeren, welche bevorzugt aus einer radikalischen Polymerisation erhalten werden, können weitere Monomere zur Polymerisation verwendet werden, beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylpyridin, Isoprenol, Hydroxybutyl-

vinylether, Hydroxyethylvinylether oder Alkoxyate, bevorzugt Ethoxyate der vorstehend genannten ethylenisch ungesättigten Alkohole, Ester von (Meth)acrylsäure mit Alkylpolyalkylenglykolen (bevorzugt Methylpolyethylenglykolen (M-PEG)) Styrol, Vinylacetat und/oder hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylsäureester wie Hydroxyethyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat. Bevorzugt können Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-methacrylat, Behenylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Stearylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-acrylat, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-monovinylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Stearylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Behenylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Stearylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Allylpolyethylenglykol-(350 bis 2000), Methylpolyethylenglykol-(350 bis 2000)-monovinylether, Polyethylenglykol-(500 bis 5000)-vinyloxy-butylether, Polyethylenglykol-block-propylenglykol-(500 bis 5000)-vinyloxy-butylether und Methylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether enthalten sein.

Bevorzugt sind die Struktureinheiten, die sich aus einer Copolymerisation der im vorigen Absatz genannten nichtionischen Monomere ableiten, in einer Menge von 1 bis 30 mol %, besonders bevorzugt 2 bis 15 mol %, bezogen auf die Gesamtzahl aller Monomere in den wasserquellbaren Polymeren enthalten.

Bevorzugt ist, dass die hydrolyselablen, vernetzenden Struktureinheiten sich von Monomeren ableiten, welche bei einem pH-Wert von 9 bis 14 in wässriger Umgebung hydrolysieren. Beim Anmischen zementhaltiger Bindemittelsysteme mit Wasser stellt sich typischerweise ein sehr hoher pH-Wert ein. Der hohe pH-Wert kann beispielsweise zur Hydrolyse von Esterbindungen führen. Hydrolyselabile Vernetzer können sein: Mehrfach (meth)acrylfunktionelle Monomere, wie 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Cyclopentandioldiacrylat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat und/oder Tris(2-hydroxy)[ethyl]isocyanurattrimethacrylat; mehr als eine Vinylester-, bzw. Allylestergruppe mit entsprechender Carbonsäure aufweisende Monomere wie Divinylester von Polycarbonsäuren, Diallylester von Polycarbonsäuren, Triallylterephthalat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Trivinyltrimellitat, Divinyladipat und/oder Diallylsuccinat. Als hydrolyselabile Vernetzer können auch Umsetzungsprodukte von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden mit Polyolen, bevorzugt Triolen eingesetzt werden. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in

zugt Triolen eingesetzt werden. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Molverhältnis von ungesättigter Dicarbonsäure zu Triol größer als 1:1, besonders bevorzugt in einem Verhältnis größer als 2:1, insbesondere größer gleich 3:1. Als Dicarbonsäure kommt insbesondere bevorzugt Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder dessen Anhydrid zum Einsatz. Als Triolkomponente können beispielsweise eingesetzt werden

5 Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol und/oder n-Hexan-1,3,6-triol. Entsprechende Esterverbindungen mit mehreren zur radikalischen Polymerisation geeigneten ethylenisch ungesättigten Vinylgruppen sind in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP2010/059847 als oligomere oder polymere Komponente C beschrieben. Diese Verbindungen sind als hydrolyselabile Vernetzer geeignet, die Offenbarung der PCT/EP2010/059847 bezüglich

10 der Komponente C wird durch Verweis an dieser Stelle eingefügt.

Ester von Acrylaten mit Alkoholen sind ein Beispiel für bei hohem pH-Wert relativ hydrolyseempfindliche Ester. Insbesondere bevorzugt aufgrund ihrer relativ hohen Hydrolysegeschwindigkeit im basischen Medium, insbesondere bei einem pH-Wert größer 9, sind Ester von Acrylaten mit mehrfach hydroxyfunktionellen Alkoholen. Beispiele für besonders bevorzugte hydrolyselabile Vernetzer sind 1,4-Butandioldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, ethoxyliertes

15 Bisphenol-A-diacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Dipentaerythrit-pentaacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Cyclopentandioldiacrylat und/oder Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat.

20

25 Durch die Hydrolyse wird die Vernetzung und damit das dreidimensionale Polymernetzwerk aufgehoben und der Einfluss auf die Rheologie in wässrigen Baustoffmischungen, insbesondere in zementären Systemen, kann gering gehalten werden. Insbesondere ein Verdickungseffekt durch die wasserentziehende Wirkung der wasserquellbaren Polymere kann bei manchen Anwendungen unerwünscht sein. Auch kann aufgrund des hydrolysebedingten Abbaus des dreidimensionalen Netzwerks die schnelle und effiziente Freisetzung der als Beschleuniger wirksamen Calciumsilikathydrat-Partikel beim Einbringen in wässrige zementhaltige Baustoffmischungen gewährleistet werden. Insbesondere vorteilhaft ist es bei der Synthese des hydrolyselabilen wasserquellbaren Polymers (Superabsorber) eine relativ hohe Menge an Kettenabbruchreagenz (Kettenregler) zu verwenden, um in der Anwendung nach Hydrolyse des Vernetzers in wässrigen zementhaltigen Baustoffmischungen relativ niedermolekulare Polymere, bzw. Polymerbruchstücke, zu erhalten. Diese niedermolekularen Polymere haben einen eher geringen Einfluss auf die Rheologie, insbesondere einen geringen

30 Verdickungseffekt. Geeignete Kettenregler sind Ameisensäure oder ihre Salze, z.B. Natriumformiat, Verbindungen, die eine Mercaptogruppe (R-SH) oder eine Mercaptatgruppe (R-S-M<sup>+</sup>) enthalten, wobei hier jeweils der Rest R ein organischer aliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 16 C-Atomen sein kann (z.B. Mercaptoethanol, 2-Mercaptoethylamin, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure, Mercap-

35

40

Mercaptoethylamin, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure, Mercaptoethansulfonat (Natriumsalz), Cystein, Trismercaptoptriazol (TMT) als Natriumsalz, 3-Mercaptoptriazol, 2-Mercapto-1-methylimidazol), Verbindungen, die eine R-S-S-R' - Gruppe (Disulfidgruppe) enthalten, wobei hier die Reste R und R' unabhängig voneinander ein organischer aliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 16 C-Atomen sein können (z.B. Cystaminiumdichlorid, Cystein), phosphorhaltige Verbindungen, wie hypophosphorige Säure und deren Salze (z.B. Natriumhypophosphit) oder schwefelhaltige anorganische Salze wie Natriumsulfid. Außerdem können doppelbindungshaltige Sulfonsäuren, z.B. Natriummethylsulfonat verwendet werden.

10

Besonders bevorzugt sind durch radikalische Polymerisation hergestellte vernetzte Polymere, die Struktureinheiten enthalten, die sich von Monomeren ableiten, welche bei einem pH-Wert von 9 bis 14 in wässriger Umgebung hydrolysieren, wobei durch die Hydrolyse die vernetzende Wirkung aufgehoben wird und bei deren Herstellung Bedingungen gewählt wurden (insbesondere die Art und Menge des Kettenabbruchreagens), so dass bei der Hydrolyse kurze Bruchstücke entstehen, die die Rheologie des Mörtelsystems möglichst wenig beeinflussen. Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht  $M_w$  der Bruchstücke nach der Hydrolyse weniger als 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt weniger als 500.000 g/mol.

20

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von, bevorzugt pulverförmigen, Zusammensetzungen, wobei folgende Verfahrensschritte

a) In Kontakt bringen einer wässrigen, bevorzugt als Abbinde- und Aushärtungsbeschleuniger für zementhaltige Bindemittelsysteme geeigneten Suspension mit mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann

b) Trocknen des Produkts aus dem Schritt a) bei Temperaturen unter 140 °C, bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 100 °C, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen kleiner als 80 °C und am meisten bevorzugt bei Temperaturen zwischen 15 °C und 80 °C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren, insbesondere die Verfahrensschritte a) und b), in Abwesenheit von (Portland)zement ausgeführt.

Der Schritt a) des Verfahrens kann beispielsweise durch Vermischen einer geeigneten Suspension von feinteiligem Calciumsilikathydrat mit den wasserquellbaren Polymeren erfolgen. Im Allgemeinen erhält man in diesem Arbeitsschritt ein Hydrogel mit einer gelartigen Konsistenz. Dieses wird bevorzugt zum Trocknen zerkleinert.

35

Im Trocknungsschritt b) wird bevorzugt bei niedrigen Temperaturen gearbeitet, insbesondere bevorzugt bei niedrigen Temperaturen und vermindertem Druck. Die gewählte Trocknungstemperatur sollte bevorzugt kleiner als 100 °C sein, um eine Dehydratisierung der Calciumsilikathydratpartikel zu vermeiden. Zum Trocknen sind beispielsweise Umlufttrockenschrank, Vakuumtrockenschrank oder Wirbelbettrockner geeignet. Als eine bevorzugte Trocknungsmethode ist das Wirbelbettverfahren zu nennen, da relativ hohe Trocknungsraten erreicht werden können.

40

Ein bevorzugtes Verfahren ist, dass die im Verfahrensschritt a) als Edukt verwendete wässrige Suspension von Calciumsilikathydrat durch Umsetzung einer wasserlöslichen Calciumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung erhalten wurde, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Calciumverbindung mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche bevorzugt ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält. Es wird auf die Patentanmeldung WO 2010026155 A1 verwiesen, in welcher die entsprechenden Verfahren zur Herstellung der wässrigen Suspension von Calciumsilikathydrat und die dabei verwendeten wasserlöslichen, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignenden Kammpolymere beschrieben sind. Der Inhalt der WO 2010026155 wird an dieser Stelle durch Verweis eingefügt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahrensschritt c) anschließt, welcher das Vermahlen der getrockneten Produkte aus dem Verfahrensschritt b) zu Pulvern umfasst. Bevorzugt wird die Partikelgröße durch das Vermahlen so eingestellt, dass mehr als 98 Gew.-% der Partikel ein Sieb der Maschengröße 350 µm passieren, besonders bevorzugt mehr als 98 Gew.-% der Partikel ein Sieb der Maschengröße 200 µm passieren. Das Mahlen kann bevorzugt durch eine Zentrifugalmühle oder eine Gegenprallmühle erfolgen. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt dabei nach der Norm edana 420.2-02. Vorteil des Vermahlens zu Pulvern ist eine leichtere Handhabbarkeit, insbesondere wird eine homogene Verteilung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Trockenmörteln wesentlich erleichtert, bzw. erst möglich.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von festen Zusammensetzungen enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, als Erhärtungsbeschleuniger in Zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement enthaltenden Baustoffmischungen oder in Baustoffmischungen enthaltend Zement und Bindemittel, welche auf Calciumsulfat basieren, bevorzugt in Baustoffmischungen, welche als hydraulisches Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten. Bevorzugt ist dabei die Dosierung bezogen auf das jeweilige Bindemittel, insbesondere bevorzugt bezogen auf (Portland)zement, von 0.1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.1 bis 2 Gew.-%. Dabei stammt das in den erfindungsgemäßen festen Zusammensetzungen enthaltene Calciumsilikathydrat bevorzugt nicht aus einer Hydratationsreaktion von (Portland)zement mit Wasser. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen festen Zusammensetzungen keinen (Portland)zement, der mit Wasser in Berührung gekommen ist. Unter (Portland)zement, der mit Wasser in Berührung gekommen ist, sollen dabei auch inzwischen getrocknete Mischungen von (Portland)zement und Wasser verstanden werden, welche noch einen bevorzugt geringen Wasseranteil enthalten können.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen festen Zusammensetzungen in Trockenmörtelmischungen eingesetzt, insbesondere in Pulverform.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Mahlhilfsmittel bei der Herstellung von Zement, bevorzugt bei der Vermahlung des Klinkers oder Klinkerblends zum Zement. Unter Klinkerblend wird bevorzugt eine Mischung aus Klinker und Ersatzstoffen wie Schlacke, Flugasche und/oder Puzzolane verstanden. Dabei werden die Zusammensetzungen in Mengen von 0,001% Gew. % bis 5 Gew. %, bevorzugt in Mengen von 0,01 Gew. % bis 0,5 Gew. %, jeweils bezogen auf den zu mahlenden Klinker oder Klinkerblend eingesetzt. Es ist möglich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Mahlhilfsmittel in Kugelmühen oder auch in Vertikalmühen einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Mahlhilfsmittel alleine oder auch in Kombination mit anderen Mahlhilfsmitteln verwendet werden, wie beispielsweise Mono-, Di-, Tri- und Polyglykole, Polyalkohole (zum Beispiel Glycerin verschiedener Reinheitsgrade, beispielsweise aus der Biodieselherstellung), Aminoalkohole (z.B. MEA, DEA, TEA, TIPA, THEED, DIHEIPA), organische Säuren und/oder deren Salze (z.B. Essigsäure und/oder deren Salze, Formiate, Gluconate), Aminosäuren, Zucker und Rückstände aus der Zuckerproduktion (z.B. Molasse, Vinasse), anorganische Salze (Chloride, Fluoride, Nitrate, Sulfate) und/oder organische Polymere (z.B. Polyethercarboxylate (PCEs)). Es hat sich herausgestellt, dass sich insbesondere die Frühfestigkeiten des so hergestellten Zements verbessern lassen. Ebenso sind die in der WO 2010026155 A1 offenbarten Beschleunigersuspensionen (flüssig) als auch die in der WO 2010026155 A1 offenbarten pulverförmigen Beschleuniger als Mahlhilfsmittel bei der Herstellung von Zement aus Klinker oder Klinkerblends geeignet. Diese Mahlhilfsmittel können ebenfalls alleine oder in Kombination mit der vorstehend genannten Liste von Mahlhilfsmitteln zum Einsatz kommen. Dabei kann wiederum sowohl eine Kugelmühle als auch eine Vertikalmühle zum Einsatz kommen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen festen Zusammensetzung enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, in einem Verfahren zur Herstellung einer hydraulischen Bindemittel enthaltenden spritzbaren Zusammensetzung, welche als wesentliche Komponenten Wasser, Aggregate, hydraulisches Bindemittel und Beschleuniger enthält und gekennzeichnet dadurch ist, dass die Calciumsilikathydrat enthaltende erfindungsgemäße Zusammensetzung vor und/oder an der Spritzdüse zugegeben wird. In bevorzugten Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen festen Zusammensetzungen nach einem der abhängigen Ansprüche dieser Patentanmeldung zum Einsatz kommen. Weitere bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens zur Herstellung einer hydraulisch abbindenden, spritzbaren hydraulischen Bindemittelkomposition sind in der internationalen Anmeldung PCT/EP2010/062671 beschrieben. Die entsprechenden auf Calciumsilikathydrat basierenden Beschleuniger dieser Patentanmeldung können in analoger Weise in den Verfahren der PCT/EP2010/062671

verwandt werden. Der Inhalt der PCT/EP2010/062671 gilt an dieser Stelle durch Verweis eingefügt.

Die Erfindung betrifft Baustoffmischungen enthaltend feste Zusammensetzungen von Calciumsilikathydrat und mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann und (Portland)zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement, oder Baustoffmischungen enthaltend Zement und Bindemittel, welche auf Calciumsulfat basieren, bevorzugt Baustoffmischungen, welche als hydraulisches Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten. Bevorzugte Baustoffmischungen sind Fliesenkleberformulierungen, Putze, Klebe- und Armiermörtel, Vergussmörtel, Estriche und selbstverlaufende Spachtelmassen.

Bevorzugt sind Baustoffmischungen enthaltend feste Zusammensetzungen von Calciumsilikathydrat und mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann und (Portland)zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement, wobei das Calciumsilikathydrat nicht aus einer Hydratationsreaktion von (Portland)zement mit Wasser stammt.

Bevorzugt sind Baustoffmischungen enthaltend feste Zusammensetzungen von Calciumsilikathydrat und mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann und (Portland)zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement, wobei die feste Zusammensetzung keinen (Portland)zement enthält, der mit Wasser in Berührung gekommen ist. Unter (Portland)zement, der mit Wasser in Berührung gekommen ist, sollen dabei auch inzwischen getrocknete Mischungen von (Portland)zement und Wasser verstanden werden, welche einen bevorzugt geringen Wasseranteil enthalten können.

Unter Bindemitteln, welche auf Calciumsulfat basieren sollen beispielsweise Gips, Hemihydrat und Anhydrit verstanden werden.

Die Baustoffmischungen können als sonstige Zusatzmittel Entschäumer, Luftporenbildner, Füllstoffe, redispergierbare Polymerpulver, Verzögerer, Verdicker, Wasserretentionsmittel und/oder Netzmittel enthalten.

40

## Beispiele

### Herstellung der wasserquellbaren Polymere

- 5 Anionisches hydrolysestabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 1):  
In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 160 g Wasser vorgelegt und anschließend nacheinander 352,5 g (0,74 mol, 28 mol %) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Natriumsalz (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 286,4 g (2,0 mol, 72 mol %) Acrylamid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 0,3 g (0,0021 mol, 10 0,08 Mol %) Methylenbisacrylamid zugesetzt. Nach Einstellen auf pH 7 mit 20 %iger Natronlauge und dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff kühlt man auf ca. 5 °C ab. Die Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 16 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 20 g einprozentige Natriumperoxodisulfat Lösung, 15 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16,2 g 0,1 prozentige tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 2,5 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. zwei Stunden nimmt man das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die im Verhältnis eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde.
- 25 Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 120 bis 140 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 375 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.
- 30 Anionisches Acrylsäurehaltiges hydrolysestabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 2):  
In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 200 g Wasser vorgelegt, 27,1 g (0,38 mol, 13 mol %) Acrylsäure (99,5 Gew.-%ige Lösung in Wasser) zugegeben und mit 29,4 g Natronlauge (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) neutralisiert. 35 Anschließend wurden nacheinander 218,8 g (0,46 mol, 17 mol %) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Natriumsalz (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 286,4 g (2,0 mol, 70 mol %) Acrylamid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 1,1 g (0,0030 mol, 0,1 mol %) Pentaerythritolallylether (70 Gew.-%ige Lösung in Wasser) zugesetzt. Nach 40 Einstellen auf pH 7 mit 20 %iger Natronlauge und dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff kühlt man auf ca. 5 °C ab. Die Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 16 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 20 g einpro-

zentige Natriumperoxodisulfat Lösung, 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16,2 g 0,1 prozentige tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 2,5 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. zwei Stunden  
5 nimmt man das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die im Verhältnis  
10 eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde.

Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 120 bis 140 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 280 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.  
15

Gemischtionisches hydrolysestabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 3):  
In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 33 g Wasser vorgelegt und anschließend nacheinander 411,0 g (0,86 mol, 49,9 mol %) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Natriumsalz (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 309,6 g  
20 (0,90 mol, 49,9 mol %) 3-(Acryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (60 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 1,0 g (0,0027 mol, 0,2 mol %) Pentaerythritolallylether (70 Gew.-%ige Lösung in Wasser) zugesetzt. Nach Einstellen auf pH 7 mit 20 %iger Natronlauge und dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff kühlt man auf ca. 5 °C ab. Die  
25 Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 16 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 20 g einprozentige Natriumperoxodisulfat Lösung 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16,2 g 0,1 prozentige tert.-  
Butylhydroperoxid-Lösung und 2,5 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung  
30 zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. zwei Stunden nimmt man das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen  
Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt es sich  
35 um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die im Verhältnis eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde.

Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 120 bis 140 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 390 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.  
40

Anionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 4)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 145 g Wasser vorgelegt und anschließend nacheinander 319,3 g (0,70 mol, 25,8 mol %) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Natriumsalz (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 283,5 g  
5 (2,00 mol, 73,8 mol %) Acrylamid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 3,8 g (0,01 mol, 0,4 mol %) Diethylenglycoldiacrylat zugesetzt. Nach Zugabe von 6 g Natrium-methallylsulfonat Lösung (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser) wurde der pH-Wert mit 20 %iger Natronlauge auf 7 eingestellt und nach dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff auf ca. 10 °C abgekühlt. Die Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b ·  
10 t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 24 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16 g 0,1 prozentige tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 2,4 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestar-  
15 tet. Nach ca. zwei Stunden nimmt man das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsi-  
20 on, die im Verhältnis eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde. Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 305 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

25

#### Nichtionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 5)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 270 g Wasser vorgelegt und anschließend nacheinander 476,2 g (3,36 mol, 99,7 mol %) Acrylamid (50  
30 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 3,2 g (0,008 mol, 0,3 mol %) Diethylenglycoldiacrylat zugesetzt. Nach Zugabe von 7,5 g Ameisensäure-Lösung (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser) wurde der pH-Wert mit 20 %iger Natronlauge auf 7 eingestellt und nach dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff auf ca. 10 °C abgekühlt. Die Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschlie-  
35 ßend wurden nacheinander 24 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16 g 0,1 prozentige tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 2,4 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. zwei Stunden nimmt man  
40 das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt

es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die im Verhältnis eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde.

Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 240 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Gemischtionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer (Polymer 6)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer wurden 130 g Wasser vorgelegt und anschließend nacheinander 73,5 g (0,16 mol, 5,2 mol %) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure Natriumsalz (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 194,0 g (0,56 mol, 18,1 mol %) 3-(Acryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (60 Gew.-%ige Lösung in Wasser), 333,2 g (2,35 mol, 75,5 mol %) Acrylamid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) und 16,6 g (0,038 mol, 1,2 mol %) Polyethylenglycol-300-diacrylat zugesetzt. Nach Zugabe von 6 g Ameisensäure-Lösung (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser) wurde der pH-Wert mit 20 %iger Natronlauge auf 7 eingestellt und nach dreißigminütigem Spülen mit Stickstoff auf ca. 10 °C abgekühlt. Die Lösung wurde in einen Plastikbehälter mit den Maßen (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm umgefüllt und anschließend wurden nacheinander 24 g einprozentige 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid Lösung, 0,7 g einprozentige Rongalit C-Lösung, 16 g 0,1 prozentige tert.-Butylhydroperoxid-Lösung und 2,4 g 0,1 prozentige Fe(II)sulfat-Heptahydrat Lösung zugesetzt. Die Copolymerisation wurde durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40 W) gestartet. Nach ca. zwei Stunden nimmt man das hart gewordene Gel aus dem Plastikbehälter und schneidet es mit einer Schere in Würfel einer Kantenlänge von ca. 5 cm. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, streicht man sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) ein. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine Polydimethylsiloxanemulsion, die im Verhältnis eins zu zwanzig mit Wasser verdünnt wurde.

Das erhaltene Gelgranulat des Copolymers wurde gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden ca. 335 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

## Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

Die Herstellung der calciumsilikathdrathaltigen Hydrogele erfolgte durch Einstreuen eines, oder auch mehrerer, wasserquellbarer Polymere in das Produkt X-Seed®-100 (erhältlich von der Firma BASF Construction Chemicals Europe AG ).

5 In einem Becherglas wurden 100 mL X-Seed®-100 vorgelegt und mit einem Finger-  
rührer gerührt. Vorsichtig wurde die entsprechende Menge (siehe Tabelle 1) der jewei-  
ligen Superabsorberpartikel (Polymere 1 – 6) eingestreut und das entstehende Gel ca.  
30 min weitergerührt. Das erhaltene Gel wurde zerkleinert und bei 45°C im Wirbelbett  
10 getrocknet. Das getrocknete Gel wurde anschließend grob zerkleinert und mit Hilfe  
einer Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt. Der mittlere Teil-  
chendurchmesser des Polymerpulvers betrug 40 bis 60 µm. Die Bestimmung der Parti-  
kelgröße erfolgt dabei nach der Norm edana 420.2-02. Tabelle 1: erfindungsgemäße  
Zusammensetzungen:

15

	Einwaage superabsorbierendes Copolymer	Menge X-Seed®-100 Dispersion
Pulver 1	10 g Polymer 1 (anionisches hydrolysestabile superabsorbierendes Copolymer)	100 mL
Pulver 2	10 g Polymer 2 (acrylsäurehaltiges hydrolysestabile superabsorbierendes Copolymer)	100 mL
Pulver 3	5 g Polymer 3 (gemischtionisches hydrolysestabile superabsorbierendes Copolymer)	100 mL
Pulver 4	5 g Polymer 4 (anionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer)	100 mL
Pulver 5	5 g Polymer 5 (nichtionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer)	100 mL
Pulver 6	5 g Polymer 6 (gemischtionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer)	100 mL

## Anwendungstechnische Untersuchungen

Um die Wirksamkeit der erhaltenen erfindungsgemäßen Pulver zu überprüfen, wurden  
5 6-Stunden-Festigkeiten in einem Normenmörtel bestimmt (Prismen analog DIN EN 196-1, aber mit einem Wasserzementwert von 0,55).

Rezeptur Normenmörtel: 250 g Wasser  
1350 g Normsand  
450 g CEM I 52,5 R Milke

10

Als Referenzversuche wurden folgende Mischungen getestet:

Referenz 1: Blindwert ohne Zusatz von Beschleuniger

Referenz 2: mit wässriger X-Seed®-100 Dispersion

15 Referenz 3: mit Pulver einer X-Seed®-100 Dispersion, das ohne Zusatz von superabsorbierenden Copolymeren getrocknet wurde (bei 60°C im Umlufttrockenschrank)

Referenz 4: mit Pulver einer X-Seed®-100 Dispersion, das mit Zusatz von 5 Gew.-% Starvis® T 50 F (anionischer Polyacrylamid-Verdicker) getrocknet wurde (bei 60°C im Umlufttrockenschrank)

20

Es wurden in allen Fällen Biegezug- und Druckfestigkeiten nach 6 Stunden und 28 Tagen bestimmt (Tabelle 2).

25

Tabelle 2: Biegezug- und Druckfestigkeiten

	Dosierung [g]	Biegezugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] nach 6 h	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] nach 6 h	Biegezugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] nach 28d	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] nach 28 d
Referenz 1 (Blindwert)	-	nicht messbar, Prisma zerbricht beim Ausschalen	nicht messbar, Prisma zerbricht beim Ausschalen	7,1	46,7
Referenz 2 (wässrige X-Seed®-100 Dispersion <sup>1)</sup> )	32,1	2,1	6,8	8,2	55,5
Referenz 3 (bei 60°C getrocknete X-Seed®- 100)	7,9	0,9	2,7	9,5	47,1

Dispersion)					
Referenz 4 (mit Starvis® T 50 F <sup>2</sup> bei 60°C getrocknete X- Seed®- 100 Dispersion)	8,4	nicht messbar, Prisma zerbricht beim Ausschalen	nicht messbar, Prisma zer- bricht beim Ausschalen	6,2	36,9
Pulver 1 (enthält anioni- sches hydroly- sestables su- perabsorbie- rendes Copo- lymer)	10,0	1,1	4,0	7,7	54,1
Pulver 2 (enthält acryl- säurehaltiges hydrolysestabi- les superab- sorbierendes Copolymer)	10,0	1,5	4,3	8,8	54,5
Pulver 3 (enthält ge- mischtionisches hydrolysestabi- les superab- sorbierendes Copolymer)	8,4	1,0	3,9	7,0	44,5
Pulver 4 (enthält anioni- sches hydroly- selabiles su- perabsorbie- rendes Copo- lymer)	8,4	1,5	5,1	9,0	49,6
Pulver 5 (enthält nichtio- nisches hydro- lyselabiles su- perabsorbie- rendes Copo-	8,4	1,9	5,6	8,9	55,0

lymer)					
Pulver 6 (enthält gemischtionisches hydrolyselabiles superabsorbierendes Copolymer)	8,4	1,7	5,0	7,7	47,5

<sup>1</sup> Das Anmachwasser dieser Mörtelmischung wurde um 25,7 g reduziert, um den gleichen Wasserzementwert einzustellen.

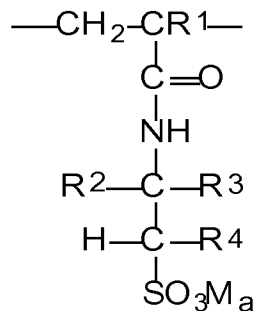
<sup>2</sup> Starvis® T 50 F, Produkt der BASF Construction Polymers GmbH, ist ein anionischer Polyacrylamid-Verdicker.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Pulver konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der erfindungsgemäßen Pulver als Beschleuniger beim Trocknen im Vergleich zu den Referenzversuchen 1, 3 und 4 verbessert wird. Im Vergleich zu der wässrigen Dispersion der Referenz 2 müssen nur relativ leichte Abschlüge bei der jeweiligen Druckfestigkeitsentwicklung nach 6 Stunden hingenommen werden. Die beobachtete Wirkung als Beschleuniger war beim Einsatz der hydrolysierbaren wasserquellbaren Polymere (Copolymere 4, 5 und 6) höher als beim Einsatz der Hydrolysestabilen Superabsorber (Copolymere 1, 2 und 3), was darauf schließen lässt, dass die Freisetzung der C-S-H-Partikel durch die Verwendung der hydrolysierbaren Vernetzer begünstigt wird. Es ist davon auszugehen, dass durch die Hydrolyse in den wässrigen zementhaltigen Systemen bei den dabei vorherrschenden hohen pH-Werten eine schnellere „Entknäuelung“ des dreidimensionalen Netzwerks des Superabsorbers erfolgen kann und damit die Freisetzung des als Beschleuniger wirksamen Calciumsilikathydrats beschleunigt wird. Die Versuche zeigen, dass auch nach der Trocknung der wässrigen Beschleunigerdispersion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Einsatz von wasserquellbaren Polymeren, die ein Hydrogel ausbilden können, eine hohe Aktivität als Beschleuniger erhalten bleibt. Die Wirkung als Beschleuniger ist bei den Vergleichsversuchen mit nicht auf Hydrogelen basierenden Chemien (Referenz 4) ähnlich schlecht wie der nach 6 Stunden noch nicht messbare Blindwert (Referenz 1). Die Endfestigkeiten (Werte nach 28 Tagen) werden überraschenderweise durch die pulverförmigen Beschleuniger im Vergleich zum Blindwert ohne Zugabe irgendwelcher Additive (Referenz 1) in keinem Fall negativ, teilweise sogar positiv (Copolymere 1, 2 und 5) beeinflusst.

## Patentansprüche

1. Feste Zusammensetzung enthaltend Calciumsilikathydrat und mindestens ein wasserquellbares Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann.
- 5 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis des wasserquellbaren Polymers, welches ein Hydrogel ausbilden kann, zum Calciumsilikathydrat von 1:10 bis 3:1 beträgt.
- 10 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das wasserquellbare Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, ausgewählt ist aus der Gruppe
- α ) anionischer vernetzter Polyelektrolyte,  
 β ) kationischer vernetzter Polyelektrolyte,  
 γ ) ampholytischer vernetzter Polyelektrolyte und/oder
- 15 δ ) nichtionischer vernetzter Polymere, bevorzugt nichtionischer vernetzter Polymere aus radikalischer Polymerisation.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den anionischen vernetzten Polyelektrolyten α ), sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheiten
- 20 der allgemeinen Formel (I), bevorzugt in einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, enthalten sind,

(I)



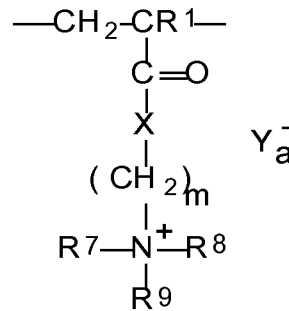
25 worin

- R<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff und/oder einen Methylrest repräsentiert wird,
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils
- 30 durch Wasserstoff, einen aliphatischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 14 C-Atomen repräsentiert werden,
- M gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation und/oder ein Ammoniumion repräsentiert wird,
- 35 a gleich oder verschieden ist und durch 1/2 und/oder 1 repräsentiert wird.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den kationischen vernetzten Polyelektrolyten  $\beta$ ), kationische, ein quaterniertes Stickstoffatom aufweisende Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II), bevorzugt in einer Menge von 5 bis 99,99 mol %, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol %, enthalten sind,

5

(II)



worin

10  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden ist und durch Wasserstoff und/oder einen Methylrest repräsentiert wird,

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$

jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils durch Wasserstoff, einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest

15 mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen und/oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, repräsentiert werden,

$m$  gleich oder verschieden ist und durch eine ganze Zahl von 1 bis 6 repräsentiert wird,

20  $\text{X}$  gleich oder verschieden ist und durch Sauerstoff und/oder N- $\text{R}^{10}$  repräsentiert wird,

$\text{Y}_a^-$  gleich oder verschieden ist und durch ein Halogenid,  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfat,  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfonat und/oder Sulfat, repräsentiert wird,

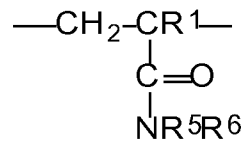
$a$  gleich oder verschieden ist und durch 1/2 und/oder 1 repräsentiert wird.

25 6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den  $\gamma$ ) ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und kationische, ein quaterniertes Stickstoffatom aufweisende Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II) enthalten sind.

30 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass (meth)acrylamidogruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (III), bevorzugt in einer Menge von 30 bis 94 mol %, in den  $\alpha$ ) anionischen vernetzten Polyelektrolyten, in den  $\beta$ ) kationischen vernetzten Polyelektrolyten und/oder  $\gamma$ ) in den ampholytischen vernetzten Polyelektrolyten,

35 enthalten sind,

(III)



worin

- 5 R<sup>1</sup> die vorstehend genannte Bedeutung hat,  
 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils  
 durch Wasserstoff, einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasser-  
 stoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5  
 bis 8 C-Atomen und/oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen repräsentiert wird.
- 10 8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\delta$  )  
 nichtionischen vernetzten Polymere, welche ein Hydrogel ausbilden können,  
 (meth)acrylamidogruppenhaltige Struktureinheiten der allgemeinen Formel (III) enthal-  
 ten.
- 15 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet,  
 dass das wasserquellbare Polymer, welches ein Hydrogel ausbilden kann, Strukturein-  
 heiten enthält, die sich von Monomeren ableiten, welche nur eine radikalisch polymeri-  
 sierbare, ethylenisch ungesättigte Vinylgruppe aufweisen und vernetzende Strukturein-  
 20 heiten, die sich von Monomeren ableiten, welche mehrfach ethylenisch ungesättigte  
 Vinylgruppen aufweisen.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in den was-  
 serquellbaren Polymeren, bezogen auf die Gesamtanzahl aller Monomere, weniger  
 25 als 40 mol % carboxylische Monomere, bevorzugt monocarboxylische Monomere ent-  
 halten sind.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die  
 vernetzenden Struktureinheiten sich von Monomeren ableiten, welche bei einem pH-  
 30 Wert von 9 bis 14 in wässriger Umgebung hydrolysieren.
12. Verfahren zur Herstellung von, bevorzugt pulverförmigen, Zusammensetzungen  
 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei folgende Verfahrensschritte
- 35 a) In Kontakt bringen einer wässrigen, bevorzugt als Abbinde- und Aushärtungsbe-  
 schleuniger für zementhaltige Bindemittelsysteme geeigneten, Suspension von  
 Calciumsilikathydrat mit mindestens einem wasserquellbaren Polymer, welches  
 ein Hydrogel ausbilden kann und
- b) Trocknen des Produkts aus dem Schritt a) bei Temperaturen unter 140 °C, be-  
 vorzugt bei Temperaturen kleiner als 100 °C, insbesondere bevorzugt bei Tem-

peraturen kleiner als 80 °C und am meisten bevorzugt bei Temperaturen zwischen 15 °C und 80 °C durchgeführt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension von feinteiligem Calciumsilikathydrat durch Umsetzung einer wasserlöslichen Kalziumverbindung mit einer wasserlöslichen Silikatverbindung erhalten wurde, wobei die Umsetzung der wasserlöslichen Calciumverbindung mit der wasserlöslichen Silikatverbindung in Anwesenheit einer wässrigen Lösung erfolgt, welche bevorzugt ein wasserlösliches, sich als Fließmittel für hydraulische Bindemittel eignendes Kammpolymer enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Verfahrensschritt c) anschließt, welcher das Vermahlen der getrockneten Produkte aus dem Verfahrensschritt b) zu Pulvern umfasst.

15. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Erhärtungsbeschleuniger in Zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement enthaltenden Baustoffmischungen oder in Baustoffmischungen enthaltend Zement und auf Calciumsulfat basierende Bindemittel, bevorzugt in Baustoffmischungen, welche als hydraulisches Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten.

16. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Mahlhilfsmittel bei der Herstellung von Zement.

17. Baustoffmischungen enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und (Portland)zement, Hüttensand, Flugasche, Silikastaub, Metakaolin, natürliche Puzzolane, gebrannte Ölschiefer und/oder Calcium-Aluminat-Zement, oder Baustoffmischungen enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, Zement und auf Calciumsulfat basierende Bindemittel, bevorzugt Baustoffmischungen, welche als hydraulisches Bindemittel im wesentlichen Zement enthalten.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/070820

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C04B28/02 C04B40/00  
 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  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11 March 2010 (2010-03-11)	1-4, 11-15,17
Y	abstract claims 1,14,40,47 page 39, line 14, paragraph 2 page 30, paragraph 1 page 4, paragraph 5	5-10
Y	----- WO 02/070425 A1 (JAMES HARDIE RES PTY LTD [AU]; JIANG CHONGJUN [AU]) 12 September 2002 (2002-09-12) claim 1	5-10
A	----- WO 2005/090424 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH STEFAN) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document ----- -/--	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  26 March 2012	Date of mailing of the international search report  02/04/2012
--	--

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  Roesky, Rainer
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/070820

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/002936 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH STEFAN) 12 January 2006 (2006-01-12) the whole document -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/070820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010026155	A1	11-03-2010	AU 2009289267 A1	11-03-2010
			CA 2735705 A1	11-03-2010
			CN 102216234 A	12-10-2011
			DE 202009017741 U1	20-05-2010
			EP 2321235 A1	18-05-2011
			JP 2012501293 A	19-01-2012
			TW 201016629 A	01-05-2010
			US 2011269875 A1	03-11-2011
			WO 2010026155 A1	11-03-2010
			WO 02070425	A1
BR 0207887 A	23-03-2004			
CA 2439660 A1	12-09-2002			
CN 1543444 A	03-11-2004			
CZ 20032694 A3	14-07-2004			
EP 1373160 A1	02-01-2004			
JP 4220781 B2	04-02-2009			
JP 2005506262 A	03-03-2005			
KR 20040030525 A	09-04-2004			
KR 20090012372 A	03-02-2009			
MX 264199 B	28-01-2009			
NZ 528311 A	22-12-2006			
PL 364824 A1	27-12-2004			
TW I239323 B	11-09-2005			
US 2002166479 A1	14-11-2002			
WO 02070425 A1	12-09-2002			
WO 2005090424	A1	29-09-2005		
			DE 102004013158 A1	06-10-2005
			DK 1725594 T3	19-10-2009
			EP 1725594 A1	29-11-2006
			JP 2007529583 A	25-10-2007
			SI 1725594 T1	29-01-2010
			US 2009186964 A1	23-07-2009
			WO 2005090424 A1	29-09-2005
WO 2006002936	A1	12-01-2006	AT 462738 T	15-04-2010
			DE 102004032304 A1	16-02-2006
			DK 1763546 T3	19-07-2010
			EP 1763546 A1	21-03-2007
			ES 2343845 T3	11-08-2010
			JP 2008505234 A	21-02-2008
			PT 1763546 E	15-04-2010
			SI 1763546 T1	30-06-2010
			US 2008200590 A1	21-08-2008
			WO 2006002936 A1	12-01-2006

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070820

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C04B28/02 C04B40/00  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11. März 2010 (2010-03-11)	1-4, 11-15,17
Y	Zusammenfassung Ansprüche 1,14,40,47 Seite 39, Zeile 14, Absatz 2 Seite 30, Absatz 1 Seite 4, Absatz 5	5-10
Y	WO 02/070425 A1 (JAMES HARDIE RES PTY LTD [AU]; JIANG CHONGJUN [AU]) 12. September 2002 (2002-09-12) Anspruch 1	5-10
A	WO 2005/090424 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH STEFAN) 29. September 2005 (2005-09-29) das ganze Dokument	1-17
	----- -/--	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. März 2012	02/04/2012

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  Roesky, Rainer
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/002936 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH STEFAN) 12. Januar 2006 (2006-01-12) das ganze Dokument -----	1-17

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010026155 A1	11-03-2010	AU 2009289267 A1	11-03-2010
		CA 2735705 A1	11-03-2010
		CN 102216234 A	12-10-2011
		DE 202009017741 U1	20-05-2010
		EP 2321235 A1	18-05-2011
		JP 2012501293 A	19-01-2012
		TW 201016629 A	01-05-2010
		US 2011269875 A1	03-11-2011
		WO 2010026155 A1	11-03-2010
WO 02070425 A1	12-09-2002	AR 034212 A1	04-02-2004
		BR 0207887 A	23-03-2004
		CA 2439660 A1	12-09-2002
		CN 1543444 A	03-11-2004
		CZ 20032694 A3	14-07-2004
		EP 1373160 A1	02-01-2004
		JP 4220781 B2	04-02-2009
		JP 2005506262 A	03-03-2005
		KR 20040030525 A	09-04-2004
		KR 20090012372 A	03-02-2009
		MX 264199 B	28-01-2009
		NZ 528311 A	22-12-2006
		PL 364824 A1	27-12-2004
		TW 1239323 B	11-09-2005
		US 2002166479 A1	14-11-2002
		WO 02070425 A1	12-09-2002
		WO 2005090424 A1	29-09-2005
DE 102004013158 A1	06-10-2005		
DK 1725594 T3	19-10-2009		
EP 1725594 A1	29-11-2006		
JP 2007529583 A	25-10-2007		
SI 1725594 T1	29-01-2010		
US 2009186964 A1	23-07-2009		
WO 2005090424 A1	29-09-2005		
WO 2006002936 A1	12-01-2006	AT 462738 T	15-04-2010
		DE 102004032304 A1	16-02-2006
		DK 1763546 T3	19-07-2010
		EP 1763546 A1	21-03-2007
		ES 2343845 T3	11-08-2010
		JP 2008505234 A	21-02-2008
		PT 1763546 E	15-04-2010
		SI 1763546 T1	30-06-2010
		US 2008200590 A1	21-08-2008
		WO 2006002936 A1	12-01-2006