

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 222 932 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 26.08.92

(51) Int. Cl.⁵: **C04B 28/00**, //(C04B28/00,
14:04,24:24),(C04B28/00,18:14,
24:24)

(21) Anmeldenummer: 85115280.1

(22) Anmeldetag: 02.12.85

(54) Verfahren zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials; polymermodifizierte, wässrige Dispersion; und Verwendung derselben zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials.

(30) Priorität: 22.11.85 CH 4997/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22

(49) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.08.92 Patentblatt 92/35

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 058 431
NL-A- 8 502 007
US-A- 3 836 504
US-A- 4 088 804

(73) Patentinhaber: **Sika AG, vorm. Kaspar Winkler
& Co.**
Tüffenwies 16-22
CH-8048 Zürich(CH)

(72) Erfinder: **Bürge, Theodor A.**
Waldrütistrasse 3
CH-8954 Geroldswil(CH)
Erfinder: **Schweizer, Reinhard**
Spenglerweg 11
CH-8400 Winterthur(CH)

(74) Vertreter: **Blum, Rudolf Emil Ernst et al**
c/o E. Blum & Co Patentanwälte Vorderberg
11
CH-8044 Zürich(CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials; eine polymermodifizierte, wässrige Dispersion; und die Verwendung derselben zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials.

Die Eigenschaften eines mit Wasser aushärtenden Bau- und Konstruktionsmaterials hängen weitgehend von den Eigenschaften der Bindemittel-Matrix ab. Diese Matrix ist verantwortlich, dass die Zuschlagstoffe sowie gegebenenfalls Armierungselemente, Fasern, Drähte, Netze usw. möglichst gut miteinander verbunden werden. Die Porosität dieser Matrix wiederum ist entscheidend für die Festigkeit, die Dauerhaftigkeit, den Verschleisswiderstand und viele andere Gebrauchseigenschaften. Dabei steht die Porosität in einem umgekehrten Verhältnis zur Qualität und Dauerhaftigkeit, d.h. je tiefer die Porosität desto höher die Qualität resp. die Dauerhaftigkeit.

Eine solche Matrix mit höchsten Festigkeiten kann gemäss AT-PS 312 490 und CH-PS 574 880 durch Zusatz von amorphem Siliciumdioxid und eines Verflüssigers zu Zement erreicht werden.

In der DE-OS 33 43 948 wird ein Betonzusatzmittel in Form eines Mehrkomponentengemisches beschrieben, das als essentielle Bestandteile ein oder mehrere Wasserreduzierungsmitel und/oder hochgradige Wasserreduzierungsmitel dispergiert in Mikrosiliciumdioxid enthält. Vorzugsweise ist dieses Mehrkomponentengemisch in Wasser oder einer organischen Flüssigkeit aufgeschlämmt.

Auf den Seiten 5 und 6 dieser DE-OS 33 43 948 werden die sechs verwendbaren Klassen an Wasserreduzierungsmiteln, beziehungsweise die drei verwendbaren Klassen an hochgradigen Wasserreduzierungsmiteln genannt. Es handelt sich dabei hauptsächlich um anorganische Stoffe und organische Stoffe niedrigen Molekulargewichts. Sofern Polymermaterialien genannt sind, handelt es sich um wasserlösliche Polymermaterialien. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass die auf Seite 6 unter Punkt 2 erwähnten Melaminderivate sulfonierte Kondensate von Melamin und Formaldehyd sind, und auch bei den unter Punkt 3 genannten Naphthalinderivaten handelt es sich um sulfonierte Kondensate von Naphthalin und Formaldehyd (siehe Seite 6, dritter Abschnitt von unten). Diese Polymermaterialien sind also aufgrund ihrer hydrophilen Gruppen wasserlöslich.

Die in dieser DE-OS 33 43 948 beschriebenen Slurries aus Wasserreduzierungsmitel und Mikrosiliciumdioxid können dem Beton, zusammen mit einem Luftporenbildner, zugesetzt werden, um einen Luftporenbeton ohne Festigkeitsverlust herzustellen. Ohne zusätzliche Stabilisierung können aber diese Mischungen nicht über längere Zeit gelagert werden, da sie gelieren und dadurch nur noch mit grösster Mühe weiterverarbeitet werden können.

Es ist auch bereits versucht worden, bei der Herstellung von Bau- und/oder Konstruktionsmaterialien, wie Beton, wasserunlösliche Polymermaterialien zuzusetzen.

Ueberraschenderweise zeigte es sich jetzt, dass durch die Zugabe einer wässrigen Dispersion, welche sowohl amorphes Siliciumdioxid als auch ein emulgiertes und/oder dispergiertes Polymer enthält, ein synergistischer Effekt erzielt wird und so Zusammensetzungen hergestellt werden können, die hohe Biege-, Zug- und Druckfestigkeiten aufweisen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials, bei welchem eine polymermodifizierte, wässrige Dispersion, enthaltend amorphes Siliciumdioxid und wenigstens ein Polymer, mit wenigstens einem anorganischen Bindemittel gemischt und zur Reaktion gebracht wird und dabei aushärtet, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die polymermodifizierte, wässrige Dispersion wenigstens ein in Wasser emulgiertes und/oder dispergiertes Polymer enthält und dass das in der Dispersion enthaltene amorphe Siliciumdioxid eine spezifische Oberfläche (BET) gemäss Brunauer-Emmet-Teller von 10 - 400 m²/g besitzt und einen SiO₂-Gehalt von 50 - 100 Gew.-% aufweist.

Bevorzugte, in der Dispersion enthaltene Polymermaterialien, sind im Wasser emulgierte Epoxidharze und Polyaminhärter; in Wasser dispergierte Homo- und Copolymere von Vinylestern, Acrylsäureestern, Styrol, Butadien und Vinylhalogenverbindungen.

Gegebenenfalls kann die Dispersion, zusätzlich zu dem in Wasser emulgierten oder dispergierten Polymer, noch ein wasserlösliches Polymer enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine polymermodifizierte wässrige Dispersion, enthaltend amorphes Siliciumdioxid und wenigstens ein Polymer, wobei diese polymermodifizierte Dispersion dadurch gekennzeichnet ist, dass sie wenigstens ein in Wasser emulgiertes und/oder dispergiertes Polymer enthält und dass die Dispersion amorphes Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche (BET) gemäss Brunauer-Emmet-Teller von 10 - 400 m²/g und einem SiO₂-Gehalt von 50 - 100 Gew.-% enthält.

Schliesslich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser polymermodifizierten wässrigen Dispersion zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

Amorphes Siliciumdioxid, welches in den erfindungsgemässen Dispersionen enthalten ist, fällt beispielsweise als Nebenprodukt bei der Herstellung von Silicium, Ferrosilicium oder bei der Verbrennung von siliciumdioxidhaltigen Pflanzenteilen, wie beispielsweise Reisschalen oder Torf, an. Selbstverständlich kann auch chemisch hergestelltes oder pyrogenes Siliciumdioxid verwendet werden.

Der aktive Gehalt an amorphem Siliciumdioxid beträgt je nach Herstellverfahren zwischen 50 und 100 Gew.-% und die spezifische Oberfläche (BET) gemäss Brunauer-Emmet-Teller beträgt 10-30 m²/g, wobei die obere Grenze bei 400 m²/g liegt. Die Kombination von Polymeren mit amorphem Siliciumdioxid macht es möglich, die Porosität einer Zementmatrix um bis zu 85 % zu verringern. Damit kommt man in einen Bereich von keramikartigen Eigenschaften und die Druckfestigkeiten sind entsprechend hoch und erreichen über 150 MPa. Dadurch bedingt sind auch die Haftfestigkeiten enorm hoch, womit es möglich wird, auch glatte, natürliche, synthetische Fasern und Stahlfasern so zu verankern, dass sie beim Zugversuch nicht aus der Matrix herausgleiten, sondern reissen.

Tabelle 1

Druck- und Haftfestigkeit (Ausreissfestigkeit)

Portlandzement 100 Gewichtsteile

Erfindungsgemässe Dispersion gemäss nachfolgendem

Beispiel 4: 0-40 Gewichtsteile

Erfindungsgemässe Dispersion	28 Tage Druckfestigkeiten N/mm ²	28 Tage Ausreissfestigkeit von Stahl N/mm ²
0 Gew.-Teile	75	1.2
5 "	115	2.5
20 "	130	4.0
40 "	170	4.5

Als Polymere können sowohl in Wasser emulgierte oder dispergierte Kunststoffe oder Kunstharze verwendet werden. Diese Polymere können einkomponentig, physikalisch erhärtend oder mehrkomponentig durch chemische Reaktion aushärtend sein. Sie gehören den Klassen Thermoplaste, Duroplaste oder Elastomere an.

Nebst der Herstellung von hochfesten Erzeugnissen kann man die Matrix auch verwenden, um dünnere Elemente mit gleicher Gebrauchsfähigkeit und Tragsicherheit oder durch Zusatz von Leichtzuschlagstoffen und/oder Luftporen mit gleichen Festigkeiten herzustellen.

Tabelle 2

Leichtbeton gleicher 28 Tage Druckfestigkeiten

Portlandzement 80 Gewichtsteile

Erfindungsgemässe Dispersion gemäss nachfolgendem

Beispiel 4: 0-40 Gewichtsteile

Luftporenbildner 0-10 Gewichtsteile

Blähton 0-15 mm 268 Gewichtsteile

Quarzsand 0-0.5 mm 96 Gewichtsteile

Dichte t/m^3	28 Tage Druckfestigkeiten N/mm^2	
	Erfindungsgemässe Dispersion	
	0 Gewichtsteile	40 Gewichtsteile
1.45	20	36
1.55	28	47
1.65	32	51
1.75	50	62

Anstatt die möglichen hohen Festigkeiten von beispielsweise Beton zu realisieren, kann man bei gleichbleibenden Festigkeiten den Zementgehalt reduzieren und zwar pro Gewichtsteil der erfindungsgemässen Dispersion 2-4 Gewichtsteile Zement.

Die die erfindungsgemässe Dispersion enthaltende Matrix mit extrem geringer Porosität kann mit entsprechenden Füllstoffen für die Herstellung hochabrasionsbeständiger Elemente verwendet werden. Da das amorphe Siliciumdioxid den freien Kalk des Zementes bindet, können chemisch resistente Produkte hergestellt werden. Sie verhindert ebenfalls die Alkali-Silikat-Reaktion.

Tabelle 3

SulfatbeständigkeitPrismen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$

Portlandzement 100 Gewichtsteile

Erfindungsgemässe Dispersion gemäss nachfolgendem

Beispiel 1: 20 Gewichtsteile

Sand 0-3 mm 300 Gewichtsteile

Wasser-Zementfaktor 0.4

Lagerung in 5 %iger Natriumsulfatlösung

Alter der Proben in Tagen	Expansionsmessungen ‰	
	Erfindungsgemässe Dispersion	
	0 Gewichtsteile	20 Gew.-Teile
3	0.142	0.071
7	0.213	0.106
28	0.248	0.106
56	0.390	0.106
90	0.497	0.106
180	1.136	0.177
360	zerstört	0.355

Den Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen polymermodifizierten wässrigen Dispersion aus amorphem Siliciumdioxid sind kaum Grenzen gesetzt; sie reichen von Kalk-, Gips- zu Magnesiumphosphat und Zementmörteln, von Leicht- zu Normal- und Schwerbeton zu faserverstärkten Produkten, Asbest-Ersatz, Spritzmörtel und -beton, zum Metalleinsatz in Giessereien und zum Keramikeinsatz.

Überraschend konnte auch gefunden werden, dass das Gelieren der polymermodifizierten Dispersion aus amorphem Siliciumdioxid verhindert wird, wenn man bei der Herstellung eine polymere Säure als Dispergiermittel sowie organische Hydroxyl-, Polyhydroxyl- und/oder Stickstoffverbindungen als Viskositätsregler zugebt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Dispersion geschieht am besten auf einem hochtourigen Mischer (Dissolver), wobei vorzugsweise zuerst das Dispergierhilfsmittel und der Viskositätsregler im Wasser vorgelöst wird, dann wird das amorphe Siliciumdioxid daruntergemischt und homogen verteilt. Anschliessend folgt die Zugabe des oder der Polymeren und gegebenenfalls Abbindebeschleuniger oder -verzögerer.

Beispiel 1

20 Gew.-% Styrol-Butylacrylat-Copolymer
 25 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid
 7.5 Gew.-% sulfoniertes Amino-s-Triazinharz
 46.5 Gew.-% Wasser
 1.0 Gew.-% Äthylenglykol

Biege-, Zug- und Druckfestigkeiten in N/mm²

(Portland Zement - Sand - Mörtel)

Nachfolgend werden folgende Abkürzungen verwendet:

B bedeutet Biegefestigkeit

Z bedeutet Zugfestigkeit

D bedeutet Druckfestigkeit

	3 Tage		7 Tage		28 Tage	
	B Z	D	B Z	D	B Z	D
Nullversuch mit 20 Gew.-% erfindungsge- mässer Disper- sion,bezogen auf das Binde- mittel	3,9	29,7	5,1	37,7	5,3	44,0
	5,8	38,7	6,9	49,8	10,0	55,3

Haftfestigkeiten in N/mm²

	7 Tage	28 Tage
Nullversuch mit 20 Gew.-% erfindungs- gemässer Dispersion, be- zogen auf das Bindemittel	1,7	2,5
	2,2	3,5

Beispiel 2

25.0 Gew.-% Wasser

2.5 Gew.-% Harnstoff

25.0 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid

5.0 Gew.-% sulfoniertes Amino-s-Triazinharz

40.0 Gew.-% Styrol-Butylacrylat-Dispersion

2.5 Gew.-% Natriumdihydrogenphosphat

Biege-, Zug- und Druckfestigkeiten in N/mm²
(Portland Zement - Sand - Mörtel)

	3 Tage		7 Tage		28 Tage	
	B Z	D	B Z	D	B Z	D
Nullversuch mit 20 Gew.-% erfindungsge- mässer Disper- sion, bezogen auf das Binde- mittel	3,9	29,7	5,1	37,7	5,3	44,0
	5,9	38,9	7,2	51,2	11,0	58,4

Beispiel 3

- Dispersion A: 38 Gew.-% Wasser
2 Gew.-% polymere Acrylsäure
25 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid
4 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat
31 Gew.-% Epoxidharz
- Dispersion B: 45 Gew.-% Wasser
2 Gew.-% polymere Acrylsäure
35 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid
5 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat
13 Gew.-% Epoxidharz-Härter

Biege-, Zug- und Druckfestigkeiten in N/mm²
(Portland Zement - Sand - Mörtel)

	24 Std.		7 Tage		28 Tage	
	B Z	D	B Z	D	B Z	D
Nullversuche mit je 10 Gew.-% er- findungsgemässer Dispersion, bezogen auf das Bindemittel	3,5	13,3	8,6	33,7	11,9	49,6
	5,0	26,2	8,7	52,8	11,2	67,0

Beispiel 4

54,3 - 68,9 Gew.-% Wasser

0 Gew.-% polymere Acrylsäure

5 20,0 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid

4,5 Gew.-% sulfoniertes Amino-s-Triazinharz

4,6 - 19,2 Gew.-% Styrol-Butadien Copolymer

Biege-, Zug- und Druckfestigkeiten in N/mm² (Portland Zement - Sand - Mörtel)

10 Mörtel mit 4,6 Gew.-% Styrol-Butadien-Copolymer 10 im Vergleich zu erfindungsgemässen Dispersionen mit abnehmendem Gehalt an Styrol-Butadien Copolymer.

erfindungsgemässe Dispersion	Gew.-% Copolymer	24 Std.		3 Tagen		7 Tagen		28 Tagen	
		BZ	D	BZ	D	BZ	D	BZ	D
ohne	4,6	4,3	17,0	4,4	28,2	6,0	36,2	7,8	43,1
mit	2,3	4,8	21,4	4,9	36,0	7,3	44,3	7,4	49,9
mit	1,725	4,9	20,7	5,3	35,2	7,1	43,8	8,0	49,7
mit	1,15	4,7	20,9	5,5	35,9	6,6	44,8	9,0	46,9
mit	0,575	5,1	20,7	5,3	36,2	6,4	45,0	8,8	48,4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials, bei welchem eine polymermodifizierte, wässrige Dispersion, enthaltend amorphes Siliciumdioxid und wenigstens ein Polymer, mit wenigstens einem anorganischen Bindemittel gemischt und zur Reaktion gebracht wird und dabei aushärtet, dadurch gekennzeichnet, dass die polymermodifizierte, wässrige Dispersion wenigstens ein in Wasser emulgiertes und/oder dispergiertes Polymer enthält und dass das in der Dispersion enthaltene amorphe Siliciumdioxid eine spezifische Oberfläche (BET) gemäss Brunauer-Emmet-Teller von 10 - 400 m²/g besitzt und einen SiO₂-Gehalt von 50 - 100 Gew.-% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymermodifizierte, wässrige Dispersion folgende Zusammensetzung aufweist:

1 - 60 Gew.-% wenigstens eines in Wasser emulgierten und/oder dispergierten Polymers

5 - 75 Gew.-% amorphes Siliciumdioxid und

24- 94 Gew.-% Wasser und

dass die Dispersion vorzugsweise noch zusätzlich mindestens eine der folgenden Komponenten enthält:

0 - 5 Gew.-% wenigstens eines Dispergierhilfsmittels

0 - 15 Gew.-% wenigstens eines Viskositätsreglers

0 - 20 Gew.-% wenigstens eines Verflüssigers und/oder Abbindeverzögerers und/oder Abbindebeschleunigers und

0 - 30 Gew.-% wenigstens einer anorganischen Phosphor enthaltenden Verbindung

und dass diese Dispersion, bezogen auf das Bindemittel, in einer Menge von 5 - 100 Gew.-% zugesetzt wird.

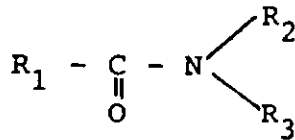
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion im Wasser emulgierte Epoxidharze und Polyaminhärter; in Wasser dispergierte Homo- und Copolymere von Vinylestern, Acrylsäureestern, Styrol, Butadien und Vinylhalogenverbindungen enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion zusätzlich zu den in Wasser emulgierten und/oder dispergierten Polymeren noch mindestens ein in Wasser gelöstes Polymer enthält, vorzugsweise eines, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche die folgenden, in Wasser gelösten Polymeren umfasst:

sulfonierte Amino-s-triazinharze, Sulfaminsäure-Melamin Harze, Harnstoffharze, Aldehydharze von

aromatischen Sulfonsäuren und carboxylierte Harze.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Bindemittel Zemente, z.B. Portlandzemente gemäss ASTM C 150; Weisszemente, Tonerdeschmelzzemente; Mischzemente mit Flugasche, Schlacke, Puzzolan; Calciumhydroxid; Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumsulfat-Hemihydrat; Calciumsulfat-Anhydrid, Calciumoxid; Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid verwendet werden.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoffe natürliche kalkhaltige oder silikatische Sande und Kies, Quarz, Basalt und/oder künstlich hergestellte Materialien, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Borkarbid, Eisen, Eisenkarbid, Blähton, Blähschiefer, Perlit, Vermiculit, geschäumte Kunststoffe, Glasmicrosphaeren oder geblähte Flugasche verwendet werden.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel Polyacrylsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Viskositätsregler einwertige und/oder mehrwertige Alkohole, und/oder Glyköläther und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt werden,
wobei

R_1 NH_2 - oder $-(\text{CH}_2)_n$ - ist

R_2 H- oder $-(\text{CH}_2)_m$ - ist

R_3 H- oder eine Alkylgruppe, insbesondere $-\text{CH}_3$, ist,
wobei n und m je die Zahlen 1 bis 5 bedeuten.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Verflüssiger sulfonierte Melamin-Formaldehydharze, sulfonierte Naphthalin-Formaldehydharze, Ligninsulfonate, Salze von Polyhydroxycarbonsäuren; als Abbindeverzögerer Polyhydroxylverbindungen, Phosphate; und als Abbindebeschleuniger Aluminiumhydroxid, Calciumsulfat eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphor enthaltende Verbindung Ortho-, Pyro-, Polyphosphorsäure oder deren sauer reagierende Salze ein- und mehrwertiger Kationen eingesetzt werden.
11. Polymermodifizierte wässrige Dispersion, enthaltend amorphes Siliciumdioxid und wenigstens ein Polymer, dadurch gekennzeichnet, dass die polymermodifizierte Dispersion wenigstens ein in Wasser emulgiertes und/oder dispergiertes Polymer enthält und dass die Dispersion amorphes Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche (BET) gemäss Brunauer-Emmet-Teller von 10 - 400 m^2/g und einem SiO_2 -Gehalt von 50 - 100 Gew.-% enthält.
12. Dispersion gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgende Zusammensetzung aufweist:

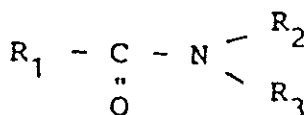
1 - 60 Gew.-%	wenigstens eines in Wasser emulgierten und/oder dispergierten Polymers
5 - 75 Gew.-%	amorphes Siliciumdioxid und
24- 94 Gew.-%	Wasser und

 dass diese polymermodifizierte wässrige Dispersion gegebenenfalls noch zusätzlich mindestens eine der folgenden Komponenten enthält:

0 - 5 Gew.-%	wenigstens eines Dispergierhilfsmittels
0 - 15 Gew.-%	wenigstens eines Viskositätsreglers
0 - 20 Gew.-%	wenigstens eines Verflüssigers und/oder Abbindeverzögerers und/oder Abbinde-

0 - 30 Gew.-% beschleunigers und
wenigstens einer anorganischen Phosphor enthaltenden Verbindung.

3. Dispersion gemäss Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion emulgierten oder dispergierten Polymeren ausgewählt sind aus in Wasser emulgierten Epoxidharzen und Polyaminhärtner; in Wasser dispergierten Homo- und Copolymeren von Vinylestern, Acrylsäureestern, Styrol, Butadien und Vinylhalogenverbindungen.
14. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion zusätzlich zu den in Wasser emulgierten und/oder dispergierten Polymeren noch mindestens ein in Wasser gelöstes Polymeres enthält, vorzugsweise eines, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche die folgenden in Wasser gelösten Polymeren umfasst:
- sulfonierte Amino-s-triazinharze, Sulfaminsäure-Melamin Harze, Harnstoffharze, Aldehydharze von aromatischen Sulfonsäuren und carboxylierte Harze.
15. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dispergierhilfsmittel Polyacrylsäure enthält.
16. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Viskositätsregler einwertige und/oder mehrwertige Alkohole, und/oder Glykolaether und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

- 30 R_1 NH_2 - oder $-(\text{CH}_2)_n$ - ist
 R_2 H- oder $-(\text{CH}_2)_m$ - ist
 R_3 H- oder eine Alkylgruppe, insbesondere $-\text{CH}_3$, ist,
wobei n und m je die Zahlen 1 bis 5 bedeuten,
enthält.
- 35
17. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Verflüssiger sulfonierte Melamin-Formaldehydharze, sulfonierte Naphthalin-Formaldehydharze, Ligninsulfonate, Salze von Polyhydroxycarbonsäuren; als Abbindeverzögerer Polyhydroxylverbindungen, Phosphate; und als Abbindebeschleuniger Aluminiumhydroxid, Calciumsulfat enthält.
- 40
18. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Phosphor enthaltende Verbindung Ortho-, Pyro-, Polyphosphorsäure oder deren sauer reagierende Salze ein- und mehrwertiger Kationen enthält.
- 45
19. Verwendung der polymermodifizierten, wässrigen Dispersion nach einem der Ansprüche 11 bis 18 zur Herstellung eines Bau- und/oder Konstruktionsmaterials.

Claims

- 50 1. Process for the production of a building and/or construction material in which a polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer is mixed with at least one inorganic binder and reacted and thereby hardened or set, characterised in that the polymer-modified aqueous dispersion contains at least one polymer emulsified and/or dispersed in water and that the amorphous silicon dioxide contained in the dispersion has a specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂ content of 50-100% by weight.
- 55
2. Process according to Claim 1, characterised in that the polymer-modified aqueous dispersion has the following composition:

1-60% by weight of at least one polymer emulsified and/or dispersed in water

5-75% by weight of amorphous silicon dioxide and

24-94% by weight of water and

that the dispersion preferably contains in addition at least one of the following components:

0-5% by weight of at least one dispersing agent

0-15% by weight of at least one viscosity regulator

0-20% by weight of at least one fluidiser and/or reaction accelerator and/or reaction retarder and

0-30% by weight of at least one inorganic phosphorus-containing compound

and that this dispersion is added in a quantity of

5-100% by weight with reference to the binder.

3. Process according to Claim 1 or Claim 2 characterised in that the dispersion contains epoxy resins and polyamine hardener emulsified in the water; homo-and copolymers, of vinyl esters, acrylic acid esters, styrene, butadiene and vinyl halogen compounds dispersed in water.

4. Process according to one of Claims 1 to 3 characterised in that the dispersion contains in addition to the polymers emulsified and/or dispersed in water, at least one polymer dissolved in water, preferably one selected from the group which embraces the following polymers dissolved in water:

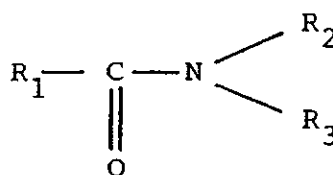
sulphonated amino-s-triazine resins, sulphaminic acid-melamine resins, urea resins, aldehyde resins of aromatic sulphonic acids and carboxylic resins.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that there are employed as inorganic binder, cements, eg. Portland cements according to ASTM C 150; White cements, Alumina cements; mixed cements with fly ash, slag, pozzuolana; calcium hydroxide; calcium sulphate-dihydrate, calcium sulphate hemi-hydrate, calcium sulphate-anhydride, calcium oxide; magnesium oxide, magnesium hydroxide.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterised in that there are employed as additives natural calcareous or siliceous sands and gravels, quartz, basalt and/or artificially produced material, silicon carbide, aluminium oxide, boron carbide, iron, iron carbide, expanded clay, expanded shale, perlite, vermiculite, foamed plastics, glass micro-spheres or expanded fly-ash.

7. Process according to one of Claims 1 to 6 characterised in that polyacrylic acid is employed as a dispersing medium.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that there is employed as the viscosity regulator mono hydroxy and/or poly-hydroxy alcohols, and/or glycol ethers and/or compounds of the general formula



where

R₁ is NH₂- or -(CH₂)_n-

R₂ is H- or (CH₂)_m-

R₃ is H- or an alkyl group in particular -CH₃,

n and m each signifying the number 1 to 5.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that there is introduced as fluidiser sulphonated melamine-formaldehyde resins, sulphonated naphthalene-formaldehyde resins, lignin sulphonate, salts of polyhydroxy-carbonic acids; as reaction retarder poly-hydroxyl compounds, phosphates; and as reaction accelerator aluminium hydroxide, calcium sulphate.

10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterised in that there are introduced as the phosphorus-containing compound ortho-, pyro-, poly-phosphoric acids or their single and multi-valent cation acid salts.

11. Polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer, characterised in that the polymer-modified dispersion contains at least one polymer emulsified and/or dispersed in water and that the dispersion contains amorphous silicon dioxide having a specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂ content of 50-100% by weight.

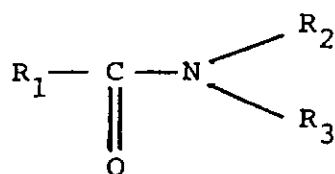
12. Dispersion according to Claim 11, characterised in that it has the following composition:
 1-60% by weight of at least one polymer emulsified and/or dispersed in water
 5-75% by weight of amorphous silicon dioxide and
 24-94% by weight of water and
 that this polymer-modified aqueous dispersion possibly contains in addition at least one of the following components:
 0-5% by weight of at least one dispersing agent
 0-15% by weight of at least one viscosity regulator
 0-20% by weight of at least one fluidiser and/or reaction retarder and/or reaction accelerator and
 0-30% by weight of at least one compound containing inorganic phosphorus.

13. Dispersion according to Claim 11 or 12, characterised in that the polymers which are emulsified or dispersed in water are selected from epoxy resins and polyamine hardeners emulsified in water; homo- and copolymers, of vinyl esters, acrylic acid esters, styrene, butadiene and vinyl halogen compounds dispersed in water.

14. Dispersion according to one of Claims 11 to 13, characterised in that the dispersion contains, in addition to the polymers emulsified and/or dispersed in water, also at least one polymer dissolved in water, preferably one selected from the group which embraces the following polymers dissolved in water:
 sulphonated amino-s-triazine resins, sulphaminic acid - melamine resins, urea resins, aldehyde resins or aromatic sulphonic acids and carboxylic resins.

15. Dispersion according to one of Claims 11 to 14, characterised in that it contains polyacrylic acid as a dispersing agent.

16. Dispersion according to one of claims 11 to 15, characterised in that it contains as viscosity regulators mono-hydroxyl and/or poly-hydroxyl alcohols, and/or glycol ether and/or compounds of the general formula



where

R₁ is NH₂- or -(CH₂)_n-

R₂ is H- or (CH₂)_m-

R₃ is H- or an alkyl group in particular -CH₃,

n and m each signifying the number 1 to 5.

17. Dispersion according to one of Claims 11 to 16 characterised in that it contains as fluidiser sulphonated melamine-formaldehyde resins, sulphonated naphthalene-formaldehyde resins, lignin sulphonate, salts of polyhydroxy carbonic acids; as reaction retarder poly-hydroxyl compounds, phosphates; and as reaction accelerator aluminium hydroxide, calcium sulphate.

18. Dispersion according to one of Claims 11 to 17, characterised in that it contains as the phosphorus-

containing compound ortho-,pyro-,poly phosphoric acids or their single-and multi-valent cation acid salts.

19. The use of the polymer-modified aqueous dispersion according to one of Claims 11 to 18 in the production of a building and/or construction material.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau pour le bâtiment et/ou la construction chez lequel on mélange une dispersion aqueuse, à modification polymérique, contenant du dioxyde de silicium amorphe et au moins un polymère, avec au moins un liant inorganique et que l'on amène à réagir de façon à en provoquer ainsi le durcissement, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse, à modification polymérique, contient au moins un polymère émulsionnable et/ou dispersible dans l'eau et en ce que le dioxyde de silicium amorphe contenu dans la dispersion possède une surface spécifique selon Brunauer-Emmet-Teller (BET) de 10 à 400 m²/g et présente une teneur en SiO₂ de 50 à 100% en poids.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse, à modification polymérique, présente la composition qui suit :

1 à 60%	en poids d'au moins un polymère émulsionné et/ou dispersé dans l'eau,
5 à 75%	en poids de dioxyde de silicium amorphe et
24 à 94%	en poids d'eau et

 en ce que la dispersion contient, de préférence encore complémentirement au moins l'un des composants qui suivent :

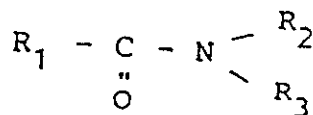
0 à 5%	en poids d'au moins un adjuvant de dispersion
0 à 15%	en poids d'au moins un régulateur de viscosité
0 à 20%	en poids d'au moins un fluidifiant ou plastifiant et/ou d'un retardateur de prise et/ou d'un accélérateur de prise et
0 à 30%	en poids d'au moins un composé inorganique contenant du phosphore

 et en ce que l'on ajoute la dispersion en une proportion de 5 à 100% en poids, par rapport au liant.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la dispersion contient des résines époxydes et des durcisseurs du type polyamine ou polyaminés, des homopolymères et copolymères, dispersés dans l'eau, d'esters vinyliques, d'esters de l'acide acrylique, du styrène, du butadiène et de composés vinyliques halogénés.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'outre les polymères émulsionnés et/ou dispersés dans l'eau, la dispersion contient encore au moins un polymère dissous dans de l'eau, de préférence un polymère choisi dans le groupe formé par les polymères dissous dans de l'eau qui suivent :

résines d'amino-s-triazine sulfonées, résines de mélamine et d'acide sulfamique, résines d'urée, résines d'aldéhydes d'acides sulfoniques aromatiques et résines carboxylées.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de liants inorganiques, des ciments, par exemple des ciments Portland selon ASTM C 150; des ciments blancs; des ciments de mélange ou naturels avec des cendres volantes; des pouzzolanes; de l'hydroxyde de calcium; du sulfate de calcium dihydraté, du sulfate de calcium hémihydraté; du sulfate de calcium-anhydrite, de l'oxyde de calcium; de l'oxyde de magnésium, de l'hydroxyde de magnésium.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'à titre d'agréats, on utilise des sables naturels contenant de la chaux ou silicatés et du gravier, du quartz, du basalte et/ou des matériaux artificiellement fabriqués, du carbure de silicium, de l'oxyde d'aluminium, du carbure de bore, du fer, du carbure de fer, de l'argile expansée, du schiste expansé, de la perlite, de la vermiculite, des matières plastiques expansées ou mousses, des microsphères de verre, des cendres volantes expansées ou gonflées.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise de l'acide polyacrylique à titre d'adjuvant de dispersion.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé, en ce que, à titre de régulateur de viscosité, on utilise des alcools monofonctionnels et/ou polyfonctionnels et/ou des éthers glycoliques et/ou des composés qui répondent à la formule générale

5



10

dans laquelle

R_1 représente un radical $NH_2\cdot$ ou $-(CH_2)_n\cdot$.

R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical $-(CH_2)_m\cdot$.

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, plus particulièrement -CH₃.

15 n et m représentant chacun des nombres dont la valeur varie de 1 à 5.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, à titre de fluidifiant, on utilise des résines de mélamine et de formaldéhyde sulfonées, des résines de naphthalène et de formaldéhyde sulfonées, des ligninesulfonates, des sels d'acides polyhydroxycarboxyliques; à titre de retardateurs de prise, des composés polyhydroxylés, des phosphates; et, à titre d'accélérateurs de prise, de l'hydroxyde d'aluminium, du sulfate de calcium.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'à titre de composé contenant du phosphore, on utilise de l'acide orthophosphorique, pyrophosphorique, polyphosphorique ou leurs sels à réaction acide à cations mono- et polyvalents.

11. Dispersion aqueuse, à modification polymérique, contenant du dioxyde de silicium amorphe et au moins un polymère, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un polymère émulsionné et/ou dispersé dans l'eau et en ce que la dispersion contient du dioxyde de silicium amorphe possédant une surface spécifique selon Brunauer-Emmet-Teller (BET) de 10 à 400 m²/g et possède une teneur en SiO₂ qui varie de 50 à 100% en poids.

- 12.** Dispersion suivant la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle présente la composition suivante :

1 à 60% en poids d'au moins un polymère émulsionné et/ou dispersé dans l'eau.

5 à 75% en poids de dioxyde de silicium amorphe et

24 à 94% en poids d'eau et

en ce que la dispersion contient, de préférence encore complémentirement au moins l'un des composants qui suivent :

0 à 5% en poids d'au moins un adjuvant de dispersion

0 à 15% en poids d'au moins un régulateur de viscosité

0 à 20% en poids d'au moins un fluidifiant ou plastifiant et/ou d'un retardateur de prise et/ou d'un accélérateur de prise et

0 à 30% en poids d'au moins un composé inorganique contenant du phosphore et

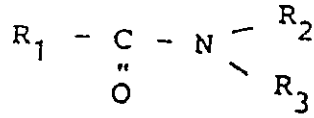
24 à 94% en poids d'eau.

13. Dispersion suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que les polymères émulsionnés ou dispersés dans de l'eau sont choisis parmi des durcisseurs du type polyamine ou polyaminés et des résines époxydes émulsionnées dans de l'eau, des homopolymères et copolymères d'esters vinyliques, d'esters de l'acide acrylique, du styrène, du butadiène et de composés vinyliques halogénés, dispersés dans de l'eau.

14. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'outre les polymères émulsionnés et/ou dispersés dans l'eau, la dispersion contient encore au moins un polymère dissous dans de l'eau, de préférence un polymère choisi dans le groupe formé par les polymères dissous dans de l'eau qui suivent :

résines d'amino-s-triazine sulfonées, résines de mélamine et d'acide sulfamique, résines d'urée, résines d'aldéhydes d'acides sulfoniques aromatiques et résines carboxylées.

16. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que, à titre de régulateur de viscosité, elle contient des alcools monofonctionnels et/ou polyfonctionnels et/ou des éthers glycoliques et/ou des composés de la formule générale



dans laquelle

- R₁ représente un radical NH₂- ou -(CH₂)_n-,

R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical $-(CH_2)_m-$,

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, plus particulièrement -CH₃,

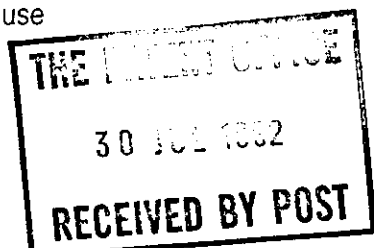
n et m représentant chacun des nombres dont la valeur varie de 1 à 5.

17. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que, à titre de fluidifiant, elle contient des résines de mélamine et de formaldéhyde sulfonées, des résines de naphthalène et de formaldéhyde sulfonées, des ligninesulfonates, des sels d'acides polyhydroxycarboxyliques; à titre de retardateurs de prise, des composés polyhydroxylés, des phosphates; et à titre d'accélérateurs de prise, de l'hydroxyde d'aluminium, du sulfate de calcium.

18. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce qu'elle contient, à titre de composé contenant du phosphore, de l'acide ortho, pyro ou poly-phosphorique ou leurs sels à réaction acide à cations mono- et polyvalents.

19. Utilisation de la dispersion aqueuse, à modification polymérique, suivant l'une quelconque des revendications 11 à 18 pour la fabrication d'un matériau pour la construction et/ou le bâtiment.

for official use



31JUL '92H003C7295

PAT 54 77 UC

35.00

Your reference

PMM/A7146M

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071-438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

- the whole description
- those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The
Patent
Office**

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77

Patents Act 1977

① European Patent number

- 1 Please give the European Patent number:

0 222 932

② Proprietor's details

- 2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.

Address Tuffenwies 16-22,
CH-8048 Zurich,
Switzerland.

Postcode

ADP number
(if known):

③ European Patent Bulletin date

- 3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date 26th August, 1992

(day month year)

Please turn over ➡

043

④ Agent's details

4 Please give name of agent (if any):

BARKER, BRETTELL & DUNCAN

⑤ An address for service in the United Kingdom must be supplied.

⑤ Address for service

5 Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name BARKER, BRETTELL & DUNCAN

Address 138 Hagley Road,
Edgbaston,
Birmingham

Postcode B16 9PW

ADP number 232001
(if known)

Signature

Please sign here ➡

Signed

BARKER, BRETTELL & DUNCAN

Date 29th July, 1992
(day month year)

Reminder

Have you attached:

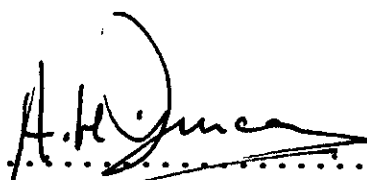
☒ one duplicate copy of this form?

☒ two copies of the translation including any drawings (verified to the satisfaction of the Comptroller)?

☐ any continuation sheets (if appropriate)?

I: ANGUS HENRY DUNCAN, of 138 Hagley Road, Edgbaston, Birmingham,
B16 9PW, hereby certify that to the best of my knowledge and
belief the following is a true translation made by me of European
Patent Specification No. 0 222 932 as to be granted on
26th August, 1992

Signed this *fourteenth* day of *December* 1991


.....
ANGUS HENRY DUNCAN

The present invention relates to a process for the production of a building and/or construction material; a polymer-modified aqueous dispersion; and the use of the latter in the production of a building and/or construction material.

The characteristics of a building and construction material which is hardened or set using water depend largely on the characteristics of the binder matrix. This matrix is responsible for ensuring that the additives and possible reinforcing elements, fibres, wires, networks and so on are bonded together as well as possible. The porosity of this matrix is moreover decisive for determining the strength, the durability, the resistance to abrasion and many other characteristics in practice. In this connection the porosity has an inverse relationship with the quality and durability, i.e. the lower the porosity the higher the quality and durability.

Such a matrix having maximum strength can be obtained in accordance with AT-PS 312 490 and CH-PS 574 880 by the addition of amorphous silicon dioxide and a fluidiser to form a cement.

In DE-OS 33 43 948 there is described an additive for concrete in the form of a multi-component mixture which contains as essential components one or more water-reducing means and/or high-grade water-reducing means dispersed in micro-silicon dioxide. Preferably this multi-component mixture is made into a paste in water or an organic liquid.

On pages 5 and 6 of this DE-OS 33 43 948 there are stated the six classes of water-reducing medium that can be used or the three classes of high-grade water-reducing medium capable of use. In this connection they are concerned mainly with inorganic materials and organic materials of low molecular weight. To the extent that polymeric materials are

mentioned, these are water-soluble polymer materials. In this connection it should be pointed out that the melamine derivatives mentioned under point two on page 6 are sulfonated condensates of melamine and formaldehyde and also the naphthalene derivatives mentioned under point three are sulfonated condensates of naphthalene and formaldehyde (see the third paragraph from the bottom of page 6). These polymer materials are thus water-soluble in view of their hydrophilic groups.

The slurries of water-reducing medium and micro-silicon dioxide described in this DE-OS 33 43 948 could be added to the concrete together with an air-pore former in order to produce concrete which is porous to air without loss of strength. However without additional stabilisation these mixtures cannot be stored for long periods as they gel and consequently they can only be handled further with the greatest of difficulty.

Attempts have already been made, in the production of building and/or construction materials such as concrete, to add water-insoluble polymer materials.

Unexpectedly it has now been shown that by the addition of an aqueous dispersion which contains both amorphous silicon dioxide and also an emulsified and/or dispersed polymer, a synergistic effect is achieved and so compositions can be produced having high strength in bending, tension and compression.

One aspect of the present invention is accordingly a process for the production of a building and/or construction material in which a polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer is mixed with at least one inorganic binder and caused to react and thereby hardened or set, this process being characterised in that the polymer-modified aqueous dispersion contains

at least one polymer emulsified and/or dispersed in water and that the amorphous silicon dioxide contained in the dispersion has a specific surface (BET) in accordance with Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂-content of 50-100% by weight.

Preferably in the polymer materials contained in the dispersion are epoxy resins and polyamine hardeners emulsified in water; homo-and co-polymers of vinyl esters, acrylic acid esters, styrene, butadiene and vinyl halogen compounds dispersed in water.

Possibly the dispersion can contain a water-soluble polymer in addition to the polymer which is emulsified and/or dispersed in water.

A further aspect of the present invention is a polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer, this polymer-modified dispersion being characterised in that it contains at least one polymer which is emulsified and/or dispersed in water and that the dispersion contains amorphous silicon dioxide having a specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂ content of 50-100% by weight.

Finally the present invention concerns the use of this polymer-modified aqueous dispersion in the production of a building and/or construction material.

Preferred embodiments of the invention are defined in the subsidiary claims.

Amorphous silicon dioxide which is contained in the dispersions according to the invention arises for example as a by-product in the manufacture of silicon, ferro-silicon or in the combustion of plant products containing silicon dioxide, such as for example rice husks or peat. It will be understood that chemically produced or pyrogenic silicon dioxide can also be employed.

The active content of amorphous silicon dioxide amounts to between 50 and 100% by weight according to the method of production and the specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller amounts to 10-30m²/g, the upper limit lying at 400m²/g. The combination of polymers with amorphous silicon dioxide makes it possible to reduce the porosity of the cement matrix by about 85%. In this way one enters a range of ceramic-like characteristics and the compression strengths are correspondingly high and achieve over 150 MPa. This leads also to the adhesive strengths being enormously high, making it possible to adhere to even smooth natural synthetic fibres and steel strands so that they do not slide out of the matrix under tension tests but tear.

Table 1

Compression and Adhesive Strength (Tear strength)

Portland Cement 100 parts by weight

Dispersion according to the invention in accordance with the following example 4: 0-40 parts by weight

Dispersion according to the invention	28-Day Compression Strength N/mm ²	28-Day Tear Strength from Steel N/mm ²
0 parts by weight	75	1.2
5 "	115	2.5
20 "	130	4.0
40 "	170	4.5

Plastics or synthetic resins, both emulsified or dispersed in water, can be employed as the polymers. These polymers can be single-component physically setting or multi-component ones which set by chemical

reaction. They belong to the class of thermoplastics, thermo-setting resins or elastomers.

As well as the production of high-strength products one can also use the matrix in order to produce thin elements having equal capabilities of use and bearing security or by the addition of light additive materials and/or air pores having the same strengths.

10 Table 2

Light concrete of equal 28-Day Compression Strengths

Portland Cement 80 parts by weight

Dispersion according to the invention in accordance with the following example 4: 0-40 parts by weight

15 Air-pore former 0-10 parts by weight

Expanded Clay 0-15mm 268 parts by weight

Quartz sand 0-0.5mm 96 parts by weight

20	Density t/m ³	28-Day Compression Strengths N/mm ²	
		Dispersion according to the invention	
		0 Parts by Weight	40 Parts by Weight
	1.45	20	36
	1.55	28	47
25	1.65	32	51
	1.75	50	62

Instead of achieving the highest possible strengths of, for example, concrete, one can reduce the cement content whilst maintaining the strength, and in fact per part by weight of the dispersion according to the invention one can have 2-4 parts by weight of cement.

35 The matrix containing the dispersion according to the invention and having extremely low porosity can be employed, using appropriate fillers, for the production

of highly abrasion-resistant elements. As the amorphous silicon dioxide binds the free calcium of the cement, chemically resistant products can be produced. At the same time it prevents the alkali-silicate reaction.

Table 3

Sulphate Resistance

Prisms 4 x 4 x 16cm³

Portland Cement 100 parts by weight

Dispersion according to the invention in accordance with the following example 1: 20 parts by weight

Sand 0-3mm 300 parts by weight

Water-cement ratio 0.4

Storage in 5% sodium sulphate solution

Age of the samples in days	Expansion dimensions 0/00	
	Dispersion according to the invention	
	0 Parts by weight	20 Parts by weight
3	0.142	0.071
7	0.213	0.106
28	0.248	0.106
56	0.390	0.106
90	0.497	0.106
180	1.136	0.177
360	Destroyed	0.355

The possible uses of the polymer-modified aqueous dispersion of amorphous silicon dioxide according to the invention scarcely have any limits; they range from calcium, gypsum to magnesium phosphate and cement mortars, from light to normal and heavy concrete to fibre-reinforced products, asbestos substitute, sprayed mortar and concrete, to metal substitute in foundries and to ceramic substitute.

Unexpectedly it could also be ascertained that the gelling of the polymer-modified dispersion of amorphous silicon dioxide is prevented if in the course of production one adds a polymer acid as a dispersing medium as well as organic hydroxyl, polyhydroxyl and/or nitrogen compounds as viscosity regulators.

The production of the dispersion according to the invention is best performed on a high speed mixer (dissolver), and preferably the dispersion agent and the viscosity regulator are first pre-dissolved in the water then the amorphous silicon dioxide is mixed in and homogeneously distributed. Then follows the addition of the polymer or polymers and if necessary the reaction accelerators or retarders.

Example 1

20% by weight of styrene butyl acrylate copolymer
25% by weight of amorphous silicon dioxide
7.5% by weight of sulphonated amino-s-triazine resin
46.5% by weight of water
1.0% by weight of ethylene glycol

Bending, Tension and Compression Strengths in N/mm² (Portland Cement - Sand - Mortar)

The following abbreviations are employed below:

B signifies bending strength
Z signifies tension strength
D signifies compression strength

	3 Days		7 Days		28 Days	
	B Z	D	B Z	D	B Z	D
Zero test with 20% by weight of dispersion	3.9	29.7	5.1	37.7	5.3	44.0

			8				
according to the invention, in relation to the binder	5.8	38.7		6.9	49.8	10.0	55.3

5

Adhesive Strengths in N/mm²

	7 Days	28 Days
Zero test	1.7	2.5
with 20% by weight of the dispersion according to the invention with reference to the binder	2.2	3.5

10

15

Example 2

25.0% by weight of water

2.5% by weight of urea

25.0% by weight of amorphous silicon dioxide

20 5.0% by weight of sulphonated amino-s-triazine resin

40.0% by weight of styrene butyl acrylate dispersion

2.5% by weight of sodium dihydrogen phosphate

Bending, Tension and Compression Strengths in N/mm²

25 (Portland Cement - Sand - Mortar)

	3 Days		7 Days		28 Days	
	B	D	B	D	B	D
	Z		Z		Z	
Zero test	3.9	29.7	5.1	37.7	5.3	44.0
with 20% by weight of dispersion according to the invention,	5.9	38.9	7.2	51.2	11.0	58.4

30

35

in relation to
the binder

9

Example 3

5 Dispersion A: 38% by weight of water
2% by weight of acrylic acid polymer
25% by weight of amorphous silicon
dioxide
4% by weight of naphthalene sulphonic
10 acid-formaldehyde condensate
31% by weight of epoxy resin

Dispersion B: 45% by weight of water
2% by weight of acrylic acid polymer
15 35% by weight of amorphous silicon
dioxide
5% by weight of naphthalene sulphonic acid
formaldehyde condensate
20 13% by weight of epoxy resin hardener

Bending, Tension and Compression Strengths in N/mm²
(Portland Cement - Sand - Mortar)

	24 hours		7 Days		28 Days	
	B Z	D	B Z	D	B Z	D
25 Zero test	3.5	13.3	8.6	33.7	11.9	49.6
30 with in each case 10% by weight of the dispersion according to the invention, with reference 35 to the binder	5.0	26.2	8.7	52.8	11.2	67.0

Example 4

54.3 - 68.9% by weight of water

2.0% by weight of acrylic acid polymer

20.0% by weight of amorphous silicon dioxide

5 4.5% by weight of sulphonated amino-s-triazine
resin

4.6 - 19.2% by weight of styrene-butadiene
copolymer

10 Bending, Tension and Compression Strengths in N/mm²

(Portland Cement - Sand - Mortar)

Mortar with 4.6% by weight of styrene-butadiene
copolymer in comparison with dispersions according to
the invention with progressively decreasing content of
15 styrene-butadiene copolymer

Dispersion according to the invention	% by weight of co- polymer	24 Hrs		3 Days		7 Days	
		BZ	D	BZ	D	BZ	D
without	4.6	4.3	17.0	4.4	28.2	6.0	36.2
with	2.3	4.8	21.4	4.9	36.0	7.3	44.3
with	1.725	4.9	20.7	5.3	35.2	7.1	43.8
with	1.15	4.7	20.9	5.5	35.9	6.6	44.8
25 with	0.575	5.1	20.7	5.3	36.2	6.4	45.0

	28 Days	
	BZ	D
without	7.8	43.1
30 with	7.4	49.9
with	8.0	49.7
with	9.0	46.9
with	8.8	48.4

CLAIMS

1. Process for the production of a building and/or construction material in which a polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer is mixed with at least one inorganic binder and reacted and thereby hardened or set, characterised in that the polymer-modified aqueous dispersion contains at least one polymer emulsified and/or dispersed in water and that the amorphous silicon dioxide contained in the dispersion has a specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂ content of 50-100% by weight.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the polymer-modified aqueous dispersion has the following composition:

1-60% by weight of at least one polymer emulsified and/or dispersed in water

5-75% by weight of amorphous silicon dioxide and

24-94% by weight of water and

that the dispersion preferably contains in addition at least one of the following components:

0-5% by weight of at least one dispersing agent

0-15% by weight of at least one viscosity regulator

0-20% by weight of at least one fluidiser and/or reaction accelerator and/or reaction retarder and

0-30% by weight of at least one inorganic phosphorus-containing compound

and that this dispersion is added in a quantity of 5-100% by weight with reference to the binder.

3. Process according to Claim 1 or Claim 2 characterised in that the dispersion contains epoxy resins and polyamine hardener emulsified in the water; homo-and

copolymers, of vinyl esters, acrylic acid esters, styrene, butadiene and vinyl halogen compounds dispersed in water.

5 4. Process according to one of Claims 1 to 3 characterised in that the dispersion contains in addition to the polymers emulsified and/or dispersed in water, at least one polymer dissolved in water, preferably one selected from the group which embraces
10 the following polymers dissolved in water:

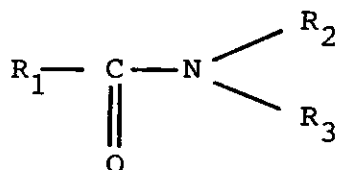
 sulphonated amino-s-triazine resins, sulphaminic acid-melamine resins, urea resins, aldehyde resins of aromatic sulphonic acids and carboxylic resins.

15 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that there are employed as inorganic binder, cements, eg. Portland cements according to ASTM C 150; White cements, Alumina cements; mixed cements with fly ash, slag, pozzuolana; calcium hydroxide;
20 calcium sulphate-dihydrate, calcium sulphate hemi-hydrate, calcium sulphate-anhydride, calcium oxide; magnesium oxide, magnesium hydroxide.

 6. Process according to one of Claims 1 to 5,
25 characterised in that there are employed as additives natural calcareous or siliceous sands and gravels, quartz, basalt and/or artificially produced material, silicon carbide, aluminium oxide, boron carbide, iron, iron carbide, expanded clay, expanded shale, perlite,
30 vermiculite, foamed plastics, glass micro-spheres or expanded fly-ash.

 7. Process according to one of Claims 1 to 6 characterised in that polyacrylic acid is employed as a
35 dispersing medium.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that there is employed as the viscosity regulator mono hydroxy and/or poly-hydroxy alcohols, and/or glycol ethers and/or compounds of the general formula



where R_1 is NH_2- or $-(\text{CH}_2)_n-$

R_2 is $\text{H}-$ or $(\text{CH}_2)_m-$

R_3 is $\text{H}-$ or an alkyl group in particular $-\text{CH}_3$,

n and m each signifying the number 1 to 5.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that there is introduced as fluidiser sulphonated melamine-formaldehyde resins, sulphonated naphthalene-formaldehyde resins, lignin sulphonate, salts of polyhydroxy-carbonic acids; as reaction retarder poly-hydroxyl compounds, phosphates; and as reaction accelerator aluminium hydroxide, calcium sulphate.

10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterised in that there are introduced as the phosphorus-containing compound ortho-, pyro-, poly-phosphoric acids or their single and multi-valent cation acid salts.

11. Polymer-modified aqueous dispersion containing amorphous silicon dioxide and at least one polymer, characterised in that the polymer-modified dispersion contains at least one polymer emulsified and/or dispersed in water and that the dispersion contains

amorphous silicon dioxide having a specific surface (BET) according to Brunauer-Emmet-Teller of 10-400m²/g and an SiO₂ content of 50-100% by weight.

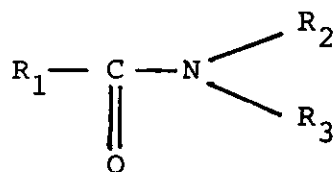
- 5 12. Dispersion according to Claim 11, characterised in that it has the following composition:
1-60% by weight of at least one polymer emulsified and/or dispersed in water
5-75% by weight of amorphous silicon dioxide and
10 24-94% by weight of water and
that this polymer-modified aqueous dispersion possibly contains in addition at least one of the following components:
0-5% by weight of at least one dispersing agent
15 0-15% by weight of at least one viscosity regulator
0-20% by weight of at least one fluidiser and/or reaction retarder and/or reaction accelerator and
0-30% by weight of at least one compound containing inorganic phosphorus.
- 20 13. Dispersion according to Claim 11 or 12, characterised in that the polymers which are emulsified or dispersed in water are selected from epoxy resins and polyamine hardeners emulsified in water; homo-and
25 copolymers, of vinyl esters, acrylic acid esters, styrene, butadiene and vinyl halogen compounds dispersed in water.
- 30 14. Dispersion according to one of Claims 11 to 13, characterised in that the dispersion contains, in addition to the polymers emulsified and/or dispersed in water, also at least one polymer dissolved in water, preferably one selected from the group which embraces the following polymers dissolved in water:

sulphonated amino-s-triazine resins, sulphaminic acid - melamine resins, urea resins, aldehyde resins or aromatic sulphonic acids and carboxylic resins.

5 15. Dispersion according to one of Claims 11 to 14, characterised in that it contains polyacrylic acid as a dispersing agent.

10 16. Dispersion according to one of claims 11 to 15, characterised in that it contains as viscosity regulators mono-hydroxyl and/or poly-hydroxyl alcohols, and/or glycol ether and/or compounds of the general formula

15



20

where R_1 is NH_2- or $-(\text{CH}_2)_n-$

R_2 is $\text{H}-$ or $(\text{CH}_2)_m-$

R_3 is $\text{H}-$ or an alkyl group in particular $-\text{CH}_3$,

n and m each signifying the number 1 to 5.

25

17. Dispersion according to one of Claims 11 to 16 characterised in that it contains as fluidiser sulphonated melamine-formaldehyde resins, sulphonated naphthalene-formaldehyde resins, lignin sulphonate, salts of polyhydroxy carbonic acids; as reaction retarder poly-hydroxyl compounds, phosphates; and as reaction accelerator aluminium hydroxide, calcium sulphate.

30

35

18. Dispersion according to one of Claims 11 to 17, characterised in that it contains as the phosphorus-containing compound ortho-, pyro-, poly

phosphoric acids or their single-and multi-valent
cation acid salts.

19. The use of the polymer-modified aqueous dispersion
5 according to one of Claims 11 to 18 in the production
of a building and/or construction material.

10

15

20

25

30

35

REGISTER ENTRY FOR EP0222932

European Application No EP85115280.1 filing date 02.12.1985

Application in German

Priority claimed:

22.11.1985 in Switzerland - doc: 499785

Designated States BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE AT

Title PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A BUILDING OR CONSTRUCTION MATERIAL,
AQUEOUS POLYMER-MODIFIED DISPERSION AND ITS USE IN THE PRODUCTION OF
BUILDING OR CONSTRUCTI

Applicant/Proprietor

SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO., Tüffenwies 16-22, CH-8048 Zürich,
Switzerland [ADP No. 50490341001]

Inventors

THEODOR A. BÜRGE, Waldrütistrasse 3, CH-8954 Geroldswil, Switzerland
[ADP No. 54826409001]

REINHARD SCHWEIZER, Spenglerweg 11, CH-8400 Winterthur, Switzerland
[ADP No. 54826417001]

Classified to

C1H
C04B

Address for Service

BARKER, BRETTELL & DUNCAN, 138 Hagley Road, Edgbaston, BIRMINGHAM, B16
9PW, United Kingdom [ADP No. 00000232001]

EPO Representative

RUDOLF EMIL ERNST BLUM, c/o E. Blum & Co Patentanwälte Vorderberg 11,
CH-8044 Zürich, Switzerland [ADP No. 50306810001]

Publication No EP0222932 dated 27.05.1987 and granted by EPO 26.08.1992.

Publication in German

Examination requested 02.12.1985

Patent Granted with effect from 26.08.1992 (Section 25(1)) with title PROCESS
FOR THE PRODUCTION OF A BUILDING OR CONSTRUCTION MATERIAL, AQUEOUS
POLYMER-MODIFIED DISPERSION AND ITS USE IN THE PRODUCTION OF BUILDING OR
CONSTRUCTI. Translation filed 30.07.1992

09.09.1988 EPO: Search report published on 14.09.1988

Entry Type 25.11 Staff ID.

Auth ID. EPT

27.07.1992 Title truncated for publication date 26.08.1992 by UK Patent
Office. See below for full title. Process for the production of a
building or construction material, aqueous polymer-modified
dispersion and its use in the production of building or
construction material.

Entry Type 25.18 Staff ID.

Auth ID. EPT

TIMED: 04/02/93 17:46:33

REGISTER ENTRY FOR EP0222932 (Cont.)

PAGE: 2

28.07.1992 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

25.08.1992 BARKER, BRETTELL & DUNCAN, 138 Hagley Road, Edgbaston, BIRMINGHAM,
B16 9PW, United Kingdom [ADP No. 00000232001]
registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. RL2 Auth ID. F54

11.01.1993 EPO: Opposition filed on 16.12.1992

Entry Type 25.1 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

04/02/93 17:46:54
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER

EP0222932

PROPRIETOR(S)

Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co., Tüffenwies 16-22, CH-8048
Zürich, Switzerland

DATE FILED

02.12.1985

DATE GRANTED

26.08.1992

DATE NEXT RENEWAL DUE

02.12.1993

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

01.12.1992

YEAR OF LAST RENEWAL

08

STATUS

PATENT IN FORCE