

(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
11. August 2011 (11.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/095376 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 8/18 (2006.01) *C08L 61/20* (2006.01)
C08G 8/28 (2006.01) *C04B 24/22* (2006.01)
C08G 12/30 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C08G 12/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/050308

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Januar 2011 (12.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10152924.6 8. Februar 2010 (08.02.2010) 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): **PACKE-WIRTH, Rainer** [DE/DE]; Rupertstr. 41, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

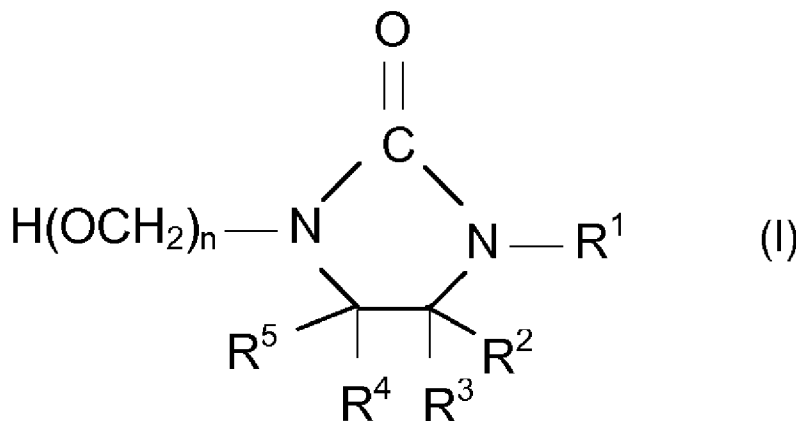
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SULFONATED CONDENSATION PRODUCT

(54) Bezeichnung : SULFONIERTES KONDENSATIONSPRODUKT



(57) Abstract: The invention relates to a sulfonated condensation product based on primary chain component aminoplast formers having at least two amino groups and (para)formaldehyde, wherein the condensation product comprises at least one ethyleneurea compound of the general formula (I) chemically bound. According to the invention, said condensation product develops its advantageous effect as a liquid additive for inorganic solids and in particular inorganic binding agents and as an additive for particle boards, and as an auxiliary in the tanning of leather, in particular in powder form, wherein the powder can comprise additional amounts of chemically unbound ethyleneurea.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird ein sulfoniertes Kondensationsprodukt auf Basis der Hauptkettenbausteine Aminoplastbildner mit mind. zwei Aminogruppen und (Para-)Formaldehyd, wobei das Kondensationsprodukt mind. eine Ethylenharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel (I) chemisch gebunden enthält. Seine vorteilhafte Wirkung als flüssiges Zusatzmittel für anorganische Feststoffe und insbesondere anorganische Bindemittel, sowie als Zusatzmittel für Holzspanplatten, sowie als Hilfssstoff bei der Gerbung von Leder entwickelt dieses Kondensationsprodukt insbesondere in Pulverform, wobei das Pulver zusätzliche Mengen an chemisch nicht gebundenem Ethylenharnstoff enthalten kann.



WO 2011/095376 A1

Sulfoniertes Kondensationsprodukt

Beschreibung

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein sulfoniertes Kondensationsprodukt auf Basis der Hauptkettenbausteine Aminoplastbildner mit mind. zwei Aminogruppen und (Para-)Formaldehyd sowie dessen Verwendung.

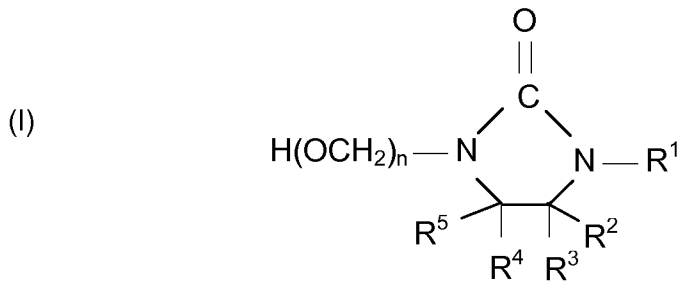
Es ist hinlänglich gut bekannt, dass hydraulisch abbindende Bindemittel, wie bspw.
10 Zement, Kalk, Gips, CaSO_4 -Halbhydrate und Anhydrite durch den Zusatz von Dispergiermitteln verflüssigt werden können, wodurch wunschgemäß niedrige Wasser/Bindemittelverhältnisse eingestellt werden können. Zu den klassischen Dispergiermitteln, die seit langem zum Einsatz kommen, gehören Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS)-Harze, die in den letzten Jahren kontinuierlich weiterentwickelt worden sind, um
15 auf diese Weise den gestiegenen Erwartungen gerecht zu werden. Nachteilig bei diesen MFS-Harzen ist der Gehalt an freiem Formaldehyd, der nicht zuletzt aus gesundheitlichen Gründen einer weiterhin hohen Akzeptanz derartiger Harze entgegensteht. Es gab deshalb bereits zahlreiche Versuche, den Gehalt an freiem Formaldehyd in MFS-Harzen deutlich zu reduzieren.

20 In mehreren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Ethylenharnstoff und ähnlichen Verbindungen der Gehalt an freiem Formaldehyd reduziert werden kann (s. H. Petersen: "Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Hydrolysebeständigkeit und Gleichgewichtslagen von N-Methylol-Verbindungen", 3. Mitteilung; Textilveredelung 3 (1968), 4, Seiten 160 bis 179, sowie DE-A 199 46 591).

Bei wasserlöslichen sulfonierten Melaminformaldehyd-Kondensaten, die z. B. als pulverförmige Dispergiermittel in der Bauchemie eingesetzt werden (vgl. US 3,941,734), kann Formaldehyd durch eine Gleichgewichtsreaktion im wässrigen Medium freigesetzt
30 werden. Dieser Prozess der Gleichgewichtseinstellung hält typischerweise über einige Tage an. Ferner war bekannt, dass Ethylenharnstoff durch Reaktion mit dem frei in der Lösung vorliegenden Formaldehyd reagiert und dadurch dessen Gehalt deutlich absenkt.

35 Da die Situation bzgl. des Gehaltes an freiem Formaldehyd in MFS-Harzen nach wie vor als unbefriedigend zu bezeichnen ist, hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, alternativ zu den bisherigen Vorgehensweisen, nämlich Ethylenharnstoff den MFS-Harzen zuzusetzen, sulfonierete Kondensationsprodukte auf Basis der Hauptkettenbausteine Aminoplastbildner mit mind. zwei Aminogruppen und
40 (Para-)Formaldehyd bereitzustellen, in denen der Gehalt an freiem Formaldehyd deutlich reduziert ist.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem entsprechenden sulfonierten Kondensationsprodukt, welches mind. eine Ethylenharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel I,



5 worin $n = 0$ bis 10 ,

$R^1 = [(CH_2)_u-O]_v-R^6-R^7$ mit $u = 0$ bis 5 und $v = 0$ bis 3000 ,

R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander H oder Alkyl,

$R^6 = [(CHR^8-CHR^9)_u-O]_v$ mit u und v wie definiert;

$R^7 = H, \text{ Alkyl, Aryl, O-Alkyl, O-Aryl oder OH und}$

10 $R^8 = H$ oder Alkyl und

$R^9 = H$ oder Alkyl.

wobei Alkyl = C_1 bis C_{10} -Alkyl und Aryl = $C_6 - C_{18}$ -Aryl, die beide substituiert sein können,

bedeuten,

15 chemisch gebunden enthält.

Überraschend wurde im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass es möglich ist, modifizierte MFS-Harze herzustellen, welche Ethylenharnstoff und/oder dessen Derivate chemisch gebunden enthalten, wobei diese Kondensations-

20 produkte einen deutlich geringeren Gehalt an freiem Formaldehyd besitzen und darüber hinaus in ihrer Wirksamkeit als Dispergiermittel gegenüber den nicht modifizierten Harzen mindestens ebenbürtig sind. Aus dem geschilderten Stand der Technik war bislang lediglich bekannt, dass Ethylenharnstoff durch Reaktion mit dem frei in der Lösung vorliegenden Formaldehyd reagiert und so dessen Gehalt absenkt. Nicht zu er-

25 warten war jedoch, dass Ethylenharnstoff unter bestimmten Reaktionsbedingungen mit einem MFS-Harz reagieren kann und dadurch an dieses Kondensationsprodukt chemisch gebunden wird. Derartige Ethylenharnstoff-modifizierte MFS-Harze entsprechen der vorliegenden Erfindung, zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass der freie Formaldehyd-Gehalt deutlich gegenüber den unmodifizierten Varianten reduziert ist,

30 weshalb praktisch kein freier Ethylenharnstoff mehr nachweisbar ist. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Dispergiermittelwirkung eines Ethylenharnstoff-modifizierten MFS-Harzes mit der unmodifizierten Variante eine bei weitem bessere Wirkung bei der modifizierten Variante. Die Ausprägung der Vorteile war so nicht zu erwarten.

Die geschilderten Vorteile treten insbesondere bei erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten auf, die die Ethylenharnstoff-Verbindung in der Seitenkette enthalten.

- Selbstverständlich stellt unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten auch das Herstellungsverfahren der Kondensationsprodukte einen wichtigen Aspekt dar. Diesbezüglich sieht die vorliegende Erfindung eine Variante vor, bei der zur Sulfonierung des Kondensationsprodukts mindestens ein Pyrosulfit oder Sulfit und insbesondere Natriumpyrosulfit und/oder Natriumsulfit eingesetzt worden sind.
- 10 Prinzipiell ist hinsichtlich der Hauptkettenbausteine das erfindungsgemäße Kondensationsprodukt keinerlei Einschränkung unterworfen. Allerdings hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn es sich beim Aminoplastbildner um Melamin, Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid und/oder ein Guanidin oder eines seiner Salze handelt. Das Molverhältnis der jeweiligen Bausteine, nämlich des Aminoplastbildners, des
- 15 (Para-)Formaldehyds, der Sulfonierungskomponente und des Ethylenharnstoffs bzw. eines seiner Derivate, sollte 1 : 2,0 bis 6,0 : 1,0 bis 3,0 : 0,001 bis 5,0 betragen. Als besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis von 1 : 2,5 bis 5,0 : 1,5 bis 2,5 : 0,01 bis 3,0 anzusehen.
- 20 Erfindungsgemäß kann das beanspruchte Kondensationsprodukt als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt zwischen 5,0 und 60 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% vorliegen, wobei ein Bereich zwischen 20 und 35 Gew.-% als besonders bevorzugt anzusehen ist.
- 25 Für bestimmte Anwendungsfälle, insbesondere als Dispergiermittel, sollte das Kondensationsprodukt als Pulver vorliegen, welches gemäß Erfindung insbesondere aus einer wässrigen Lösung erhalten werden kann.
- Wie bereits mehrfach angegeben, besteht der wesentliche Vorteil der erfindungsgemäßen sulfonierten Kondensationsprodukte darin, dass die Ethylenharnstoff-Verbindung chemisch in das Harz eingebaut ist. Eine nicht zu unterschätzende Bedeutung kommt deshalb auch dem Herstellungsverfahren entsprechender Kondensationsprodukte zu. In diesem Zusammenhang sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung vor, bei dem im Verfahrensschritt a) die Aminoplastbildner-
- 30 Komponente, der (Para-)Formaldehyd- und die Sulfonierungskomponente im Molverhältnis 1 : 2,0 bis 6,0 : 1,0 bis 3,0 in wässriger Lösung und bei einer Temperatur von 40 bis 90 °C sowie einem pH-Wert von 7,5 bis 13,0 so lange erhitzt wird, bis kein Sulfit mehr nachweisbar ist. Anschließend wird im Verfahrensschritt b) nach der Sulfonierung des Aminoplastbildners im Schritt a) ein pH-Wert von 2,0 bis 6,5 eingestellt und die
- 35 Reaktionsmischung bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C und vorzugsweise bei 60 bis 90 °C kondensiert. Ggf. kann im Verfahrensschritt c) abschließend das so erhaltene Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 10,0 eingestellt oder eine
- 40

thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 60 bis 100 °C durchgeführt werden. Die pH-Wert-Einstellung sollte vorteilhaft mit Schwefelsäure, Ameisensäure, Sulfanilsäure und/oder Glyoxylsäure vorgenommen werden.

- 5 Die Variabilität des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich auch darin, dass der Verfahrensschritt a) in Gegenwart mind. einer Ethylenharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel (I) durchgeführt wird und/oder darin, dass mind. eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel (I) im Kondensationsschritt b) zugesetzt wird. Somit kann die gewünschte Ethylenharnstoff-Verbindung oder eine Mischung daraus sowohl aus-
- 10 schließlich im Verfahrensschritt a) oder ausschließlich im Verfahrensschritt b) oder aber auch in beiden Verfahrensschritten der vorgeschlagenen Reaktion zugeführt werden.

- Um die besonders vorteilhafte Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Kondensationsprodukts als Dispergiermittel zu verwirklichen, sollte gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Verfahrensvariante die erhaltene wässrige Lösung in ein Pulver umgearbeitet werden, was vorzugsweise durch Sprühtrocknung erfolgen sollte.
- 15

- Neben dem Kondensationsprodukt und einem Verfahren zu seiner Herstellung umfasst die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des sulfonierten Kondensationsprodukts, wobei im Vordergrund seine Verwendung als flüssiges Zusatzmittel für anorganische Feststoffe und insbesondere anorganische Bindemittel, Füller und/oder Pigmente enthaltende (Trocken-)Mischungen steht. Ferner sind die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte als Zusatzmittel für Holzspanplatten sowie als Hilfsstoff bei der
- 20
- 25 Gerbung von Leder geeignet.

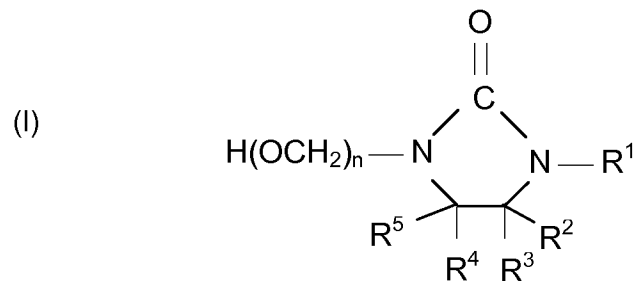
- Als besonders günstig hat sich die Verwendung der Kondensationsprodukte in Pulverform erwiesen. Die jeweiligen Pulver sollten günstigerweise hergestellt worden sein, in dem durch Co-Sprühtrocknung mit einer weiteren Lösung, die eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel (I) enthält, oder aber durch Zumischen eines überwiegend trockenen und mind. eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel (I) haltigen Pulvers mind. eine weitere zusätzlichen Ethylenharnstoff-Verbindung zugeführt worden ist. Die vorliegende Erfindung umfasst somit die Variante eines Kondensationsprodukts in Pulverform, welches eine Ethylenharnstoff-Verbindung chemisch gebunden enthält. Es ist
- 30
- 35 aber auch eine Variante umfasst, bei der das entsprechende Pulver im Rahmen einer Sprühtrocknung gemeinsam mit einer weiteren Lösung hergestellt wurde. Diese zusätzliche Lösung enthält eine Ethylenharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel (I), wobei es sich bei der Ethylenharnstoff-Verbindung idealerweise um die selbe Verbindung handelt, die bereits in das Kondensationsprodukt einreagiert worden ist; die in der weiteren Lösung enthaltene Ethylenharnstoff-Verbindung kann aber auch von der einreagierten Verbindung unterschiedlich sein oder aber es kann sich um eine beliebige Mischung geeigneter Ethylenharnstoff-Verbindungen handeln. Die gleichen Variati-
- 40

5 onsmöglichkeiten bestehen bei der Alternative des Zumischens eines überwiegend trockenen Pulvers, welches eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel (I) enthält. Auch in diesem Fall kann es sich bei der Ethylenharnstoff-Verbindung um die identische Verbindung handeln, die in das Kondensationsprodukt einreagiert worden ist, oder aber um eine davon verschiedene bzw. um Mischungen geeigneter Ethylenharnstoff-Verbindungen. Auf diese Weise wird dem ohnehin bereits Ethylenstoff-haltigen sulfonierten Kondensationsprodukt eine zusätzliche Ethylenharnstoff-Verbindung zugeführt, wobei sich der Ausdruck "zusätzlich" auf die chemische Struktur der jeweiligen Ethylenharnstoff-Verbindung bezieht, die somit auch von der einreagierten Verbindung strukturell abweichen kann, oder aber auf die Menge an Gesamtethylenharnstoff, der schließlich im pulverförmigen Kondensationsprodukt einreagiert und zugemischt enthalten ist.

15 Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte insbesondere als flüssige Zusatzmittel für anorganische Bindemittel eignen. In diesem Zusammenhang sieht die vorliegende Erfindung vor, dass es sich bevorzugt um ein hydraulisch abbindendes Bindemittel und vorzugsweise um Zement, Kalk, Calciumsulfat-Halbhydrat und/oder Anhydrit handelt. Bei den bauchemischen Systemen kann es sich somit um Betone, Mörtel, Gipsmassen, Fliesenkleber, Estriche, Putze usw. handeln

Patentansprüche

1. Sulfoniertes Kondensationsprodukt auf Basis der Hauptkettenbausteine Aminoplastbildner mit mindestens zwei Aminogruppen und (Para-)Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Ethylenharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin $n = 0$ bis 10,

$R^1 = [(CH_2)_u-O]_v-R^6-R^7$ mit $u = 0$ bis 5 und $v = 0$ bis 3000,

R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander H oder Alkyl,

$R^6 = [(CHR^8-CHR^9)_u-O]_v$ mit u und v wie definiert;

$R^7 = H, \text{ Alkyl, Aryl, O-Alkyl, O-Aryl oder OH und}$

$R^8 = H \text{ oder Alkyl und}$

$R^9 = H \text{ oder Alkyl.}$

wobei Alkyl = C_1 bis C_{10} -Alkyl und Aryl = $C_6 - C_{18}$ -Aryl, die beide substituiert sein können,

bedeuten,

chemisch gebunden enthält.

20

2. Kondensationsprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es die Ethylenharnstoff-Verbindung in der Seitenkette enthält.
3. Kondensationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zu seiner Sulfonierung mindestens ein Pyrosulfit oder Sulfit und bevorzugt Natriumpyrosulfit und/oder Natriumsulfit eingesetzt worden sind.
4. Kondensationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Aminoplastbildner um Melamin, Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid und/oder ein Guanidin(-salz) handelt.
5. Kondensationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aminoplastbildner : (Para-)Formaldehyd : Sulfo-

nierungskomponente : Ethylenharnstoff(-derivat) 1 : 2 bis 6 : 1 bis 3 : 0,001 bis 5 beträgt.

- 5 6. Kondensationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt zwischen 5 und 60 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% vorliegt.
- 10 7. Kondensationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als Pulver, vorzugsweise erhalten aus einer wässrigen Lösung, vorliegt.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung des sulfonierten Kondensationsprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a) die Aminoplastbildner-Komponente, der (Para-)Formaldehyd und die Sulfonierungskomponente im Molverhältnis 1 : 2,0 bis 6,0 : 1,0 bis 3,0 in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 40 bis 90 °C und einem pH-Wert von 7,5 bis 13,0 solange erhitzt wird, bis kein Sulfit mehr nachweisbar ist, dann im Verfahrensschritt b) nach der Sulfonierung des Aminoplastbildners im Schritt a) ein pH-Wert von 2,0 bis 6,5 eingestellt wird und die Reaktionsmischung bei Temperaturen 20 zwischen 20 und 100 °C und vorzugsweise bei 60 bis 90 °C kondensiert wird, und ggf. im Verfahrensschritt c) abschließend das so erhaltene Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 10,0 eingestellt oder eine thermische 25 Nachbehandlung bei einem pH-Wert $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 60 bis 100 °C durchgeführt wird.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert mit Schwefelsäure, Ameisensäure, Sulfanilsäure und/oder Glyoxylsäure eingestellt wird.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt a) in Gegenwart mindestens einer Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel I durchgeführt wird, und/oder dass mindestens eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel I im Kondensationsschritt b) zugesetzt wird.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene wässrige Lösung in ein Pulver umgearbeitet wird.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver durch Sprühtrocknung erhalten wird.
13. Verwendung des sulfonierten Kondensationsprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als flüssiges Zusatzmittel für anorganische Feststoffe, insbesondere an-

organische Bindemittel, Füller und/oder Pigmente enthaltende (Trocken-)Mischungen, als Zusatzmittel für Holzspanplatten sowie als Hilfsstoff bei der Gerbung von Leder.

- 5 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kondensationsprodukt in Pulverform eingesetzt wird, welches hergestellt wurde, indem durch Co-Sprühtrocknung mit einer weiteren Lösung, die mindestens eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel I enthält, und/oder durch Zumischen eines
- 10 überwiegend trockenen und mindestens eine Ethylenharnstoff-Verbindung der Formel I haltigen Pulvers mindestens eine zusätzliche Ethylenharnstoff-Verbindung zugeführt worden ist.
- 15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim anorganischen Bindemittel um ein hydraulisch abbindendes Bindemittel und vorzugsweise um Zement, Kalk, Calciumsulfat-Halbhydrat und/oder Anhydrit handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/050308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08G8/18 C04B24/22	C08G8/28 C04B28/02
	C08G12/30	C08G12/40
		C08L61/20
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) C08G C08L C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, 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	EP 0 474 075 A2 (BAYER AG [DE]) 11 March 1992 (1992-03-11) column 1, line 1 - column 3, line 55; claims 1-10; examples	1-15
X	US 6 579 964 B2 (WONNER JOHANN [DE] ET AL) 17 June 2003 (2003-06-17) column 1, line 6 - column 4, line 35; claims 1-13; examples	1-15
X	US 3 985 696 A (AIGNESBERGER ALOIS ET AL) 12 October 1976 (1976-10-12) column 1, line 6 - column 2, line 50; claims 1-7; examples	1-15
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 May 2011		Date of mailing of the international search report 20/05/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/050308

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 820 766 A (LAHALIH SHAWQUI [KW] ET AL) 11 April 1989 (1989-04-11) column 1, line 1 - column 5, line 13; claims 1-13; examples -----	1-15
X	US 4 677 159 A (LAHALIH SHAWQUI [KW] ET AL) 30 June 1987 (1987-06-30) column 1, line 9 - column 5, line 12; claims 1-37; examples -----	1-15
X	US 5 071 945 A (WEICHMANN JOSEF [DE] ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 1, line 10 - column 4, line 42; claims 1-10; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/050308

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0474075	A2	11-03-1992	CA 2050518 A1 08-03-1992 DE 4028534 A1 12-03-1992 JP 4298515 A 22-10-1992
US 6579964	B2	17-06-2003	AR 034233 A1 04-02-2004 AT 328922 T 15-06-2006 BR 0202164 A 22-04-2003 CA 2390324 A1 12-12-2002 DE 10128420 A1 19-12-2002 EP 1266917 A1 18-12-2002 ES 2266349 T3 01-03-2007 MX PA02005886 A 16-01-2006 NO 20022755 A 13-12-2002 PL 354428 A1 16-12-2002 US 2002198355 A1 26-12-2002
US 3985696	A	12-10-1976	AT 342867 B 25-04-1978 BE 822491 A1 14-03-1975 BR 7409712 A 25-05-1976 CA 1037180 A1 22-08-1978 CH 602809 A5 15-08-1978 CS 188207 B2 28-02-1979 DE 2359291 B1 17-10-1974 DK 606174 A 18-08-1975 ES 431623 A1 01-11-1976 FI 329074 A 29-05-1975 FR 2252361 A1 20-06-1975 GB 1433447 A 28-04-1976 HU 169786 B 28-02-1977 IE 40198 B1 11-04-1979 IL 45999 A 29-04-1977 IT 1020849 B 30-12-1977 JP 884839 C 12-10-1977 JP 50086593 A 11-07-1975 JP 52013991 B 18-04-1977 NL 7414785 A 30-05-1975 NO 743979 A 23-06-1975 PL 97755 B1 30-03-1978 SE 407807 B 23-04-1979 SE 7414830 A 29-05-1975 YU 302274 A 28-02-1982 ZA 7407507 A 28-01-1976
US 4820766	A	11-04-1989	NONE
US 4677159	A	30-06-1987	EP 0219132 A1 22-04-1987
US 5071945	A	10-12-1991	AU 3087789 A 28-09-1989 CA 1318074 C 18-05-1993 DE 3810114 A1 12-10-1989 DK 141589 A 26-09-1989 EP 0336165 A2 11-10-1989 ES 2047594 T3 01-03-1994 JP 1284517 A 15-11-1989 JP 2741730 B2 22-04-1998 NO 891245 A 26-09-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/050308

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G8/18 C08G8/28 C08G12/30 C08G12/40 C08L61/20
C04B24/22 C04B28/02

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08L C04B

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 474 075 A2 (BAYER AG [DE]) 11. März 1992 (1992-03-11) Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 55; Ansprüche 1-10; Beispiele -----	1-15
X	US 6 579 964 B2 (WONNER JOHANN [DE] ET AL) 17. Juni 2003 (2003-06-17) Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 4, Zeile 35; Ansprüche 1-13; Beispiele -----	1-15
X	US 3 985 696 A (AIGNESBERGER ALOIS ET AL) 12. Oktober 1976 (1976-10-12) Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 2, Zeile 50; Ansprüche 1-7; Beispiele -----	1-15
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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

13. Mai 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiebooms, Rafaël

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 820 766 A (LAHALIH SHAWQUI [KW] ET AL) 11. April 1989 (1989-04-11) Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 13; Ansprüche 1-13; Beispiele -----	1-15
X	US 4 677 159 A (LAHALIH SHAWQUI [KW] ET AL) 30. Juni 1987 (1987-06-30) Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 5, Zeile 12; Ansprüche 1-37; Beispiele -----	1-15
X	US 5 071 945 A (WEICHMANN JOSEF [DE] ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 42; Ansprüche 1-10; Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/050308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0474075	A2	11-03-1992	CA 2050518 A1 08-03-1992
		DE 4028534 A1 12-03-1992	
		JP 4298515 A 22-10-1992	

US 6579964	B2	17-06-2003	AR 034233 A1 04-02-2004
		AT 328922 T 15-06-2006	
		BR 0202164 A 22-04-2003	
		CA 2390324 A1 12-12-2002	
		DE 10128420 A1 19-12-2002	
		EP 1266917 A1 18-12-2002	
		ES 2266349 T3 01-03-2007	
		MX PA02005886 A 16-01-2006	
		NO 20022755 A 13-12-2002	
		PL 354428 A1 16-12-2002	
		US 2002198355 A1 26-12-2002	

US 3985696	A	12-10-1976	AT 342867 B 25-04-1978
		BE 822491 A1 14-03-1975	
		BR 7409712 A 25-05-1976	
		CA 1037180 A1 22-08-1978	
		CH 602809 A5 15-08-1978	
		CS 188207 B2 28-02-1979	
		DE 2359291 B1 17-10-1974	
		DK 606174 A 18-08-1975	
		ES 431623 A1 01-11-1976	
		FI 329074 A 29-05-1975	
		FR 2252361 A1 20-06-1975	
		GB 1433447 A 28-04-1976	
		HU 169786 B 28-02-1977	
		IE 40198 B1 11-04-1979	
		IL 45999 A 29-04-1977	
		IT 1020849 B 30-12-1977	
		JP 884839 C 12-10-1977	
		JP 50086593 A 11-07-1975	
		JP 52013991 B 18-04-1977	
		NL 7414785 A 30-05-1975	
		NO 743979 A 23-06-1975	
		PL 97755 B1 30-03-1978	
		SE 407807 B 23-04-1979	
		SE 7414830 A 29-05-1975	
		YU 302274 A 28-02-1982	
		ZA 7407507 A 28-01-1976	

US 4820766	A	11-04-1989	KEINE

US 4677159	A	30-06-1987	EP 0219132 A1 22-04-1987

US 5071945	A	10-12-1991	AU 3087789 A 28-09-1989
		CA 1318074 C 18-05-1993	
		DE 3810114 A1 12-10-1989	
		DK 141589 A 26-09-1989	
		EP 0336165 A2 11-10-1989	
		ES 2047594 T3 01-03-1994	
		JP 1284517 A 15-11-1989	
		JP 2741730 B2 22-04-1998	
		NO 891245 A 26-09-1989	
