

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-527445

(P2009-527445A)

(43) 公表日 平成21年7月30日 (2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 4 B 24/00 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/00	4 G 1 1 2
<b>C O 4 B 24/26 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/26 F	
<b>C O 4 B 28/02 (2006.01)</b>	C O 4 B 24/26 G	
	C O 4 B 24/26 E	
	C O 4 B 24/26 H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-555730 (P2008-555730)	(71) 出願人	390009128
(86) (22) 出願日	平成19年1月30日 (2007.1.30)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(85) 翻訳文提出日	平成20年10月24日 (2008.10.24)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/050895		Evonik Roehm GmbH
(87) 国際公開番号	W02007/096231		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開日	平成19年8月30日 (2007.8.30)		ルシェンアレー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	102006008967.7		Kirschentallee, D-642
(32) 優先日	平成18年2月23日 (2006.2.23)		93 Darmstadt, German
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		y

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非極性のシェルを有するマイクロ粒子を有する建材用添加剤混合物

## (57) 【要約】

本発明は、非極性のシェルを有するポリマー性マイクロ粒子を、水硬性の建材混合物において、その凍結変化耐久性もしくは凍結融解変化耐久性の改善のために用いる使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子を水硬性の建材混合物中で用いる使用であって、マイクロ粒子のシェルが、その 99 質量 % を超えるまで、 $10^{-1}$  モル / l 未満の水溶性を有するモノマーから構成されていることを特徴とする使用。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子を水硬性の建材混合物中で用いる使用であって、マイクロ粒子のシェルが、もっぱら、 $10^{-1}$  モル / l 未満の水溶性を有するモノマーのみから構成されていることを特徴とする使用。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、外側シェルがスチレンを含有することを特徴とする使用。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、外側シェルが、スチレン及び / 又は n - ヘキシル (メタ) アクリレート及び / 又は n - ブチル (メタ) アクリレート及び / 又は i - ブチル (メタ) アクリレート及び / 又はプロピル (メタ) アクリレート及び / 又はエチルメタクリレート及び / 又はエチルヘキシル (メタ) アクリレートを含有することを特徴とする使用。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、水性塩基によって膨潤された、1 つ以上の不飽和カルボン酸 (誘導体) モノマーを含有するポリマーコア (A) と、主に非イオン性のエチレン性不飽和モノマーからなるポリマーシェル (B) とを含有するポリマー粒子からなることを特徴とする使用。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、不飽和カルボン酸 (誘導体) モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びクロトン酸の群から選択されることを特徴とする使用。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、2 ~ 98 質量 % のポリマー含有率を有することを特徴とする使用。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、100 ~ 5000 nm の平均粒度を有することを特徴とする使用。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、200 ~ 2000 nm の平均粒度を有することを特徴とする使用。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、250 ~ 1000 nm の平均粒度を有することを特徴とする使用。

## 【請求項 11】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、建材混合物に対して、0.01 ~ 5 容量 % の量で使用されることを特徴とする使用。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、マイクロ粒子が、建材混合物に対して、0.1 ~ 0.5 容量 % の量で使用されることを特徴とする使用。

## 【請求項 13】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、建材混合物が、セメント、石灰、石膏及び硬石膏の群から選択される結合剤からなることを特徴

10

20

30

40

50

とする使用。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子の使用であって、建材混合物がコンクリートもしくはモルタルであることを特徴とする使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー性マイクロ粒子を、水硬性の建材混合物において、その凍結耐久性もしくは凍結融解耐久性の改善のために用いる使用に関する。

【0002】

同時に融解剤を作用させた場合での、凍結と凍結融解変化に対するコンクリートの耐久性については、その構造物の密度と、マトリクスの所定の強度と、所定の空隙構造の存在とが決定的である。セメント結合コンクリートの構造物には、毛細管空隙（直径： $2\mu\text{m}$  ~  $2\text{mm}$ ）もしくはゲル空隙（直径： $2\sim 50\text{nm}$ ）が通っている。その中に含まれる間隙水は、空隙直径に依存して、その状態において異なる。毛細管空隙中の水は、その通常の特性を維持する一方で、ゲル空隙においては、凝結水（メソ孔： $50\text{nm}$ ）と吸着結合された表面水（マイクロ孔： $2\text{nm}$ ）に分類され、それらの凝固点は、例えば  $-50$  よりはるか低いことがある [M. J. Setzer, Interaction of water with hardened cement paste, "Ceramic Transactions" 16 (1991) 415 - 39]。その結果として、コンクリートを低温冷却した場合にも、一部の間隙水は未凍結のままとなる（準安定水）。しかしながら、同じ温度の場合に、氷についての蒸気圧は、水についての蒸気圧よりも低い。氷と準安定水は、同時に並存するので、蒸気圧勾配が生じ、こうして、まだ液状の水が氷へと拡散して、それが氷を形成し、それにより小さい方の空隙からは脱水が起こり、あるいは大きい方の空隙においては着氷が起こる。冷却の結果として起こる前記の水の再分配は、それぞれの空隙系で起こり、空隙分布の種類に決定的に依存している。

【0003】

従って、コンクリート中に微細な空気孔を人為的に導入することで、第一には、膨張する氷と氷水のための、いわゆる応力緩和空間がもたらされる。この空隙において、凍結した間隙水は膨張し、あるいは氷及び氷水の内圧と応力は吸収されるので、微細亀裂が形成されることはなく、それによりコンクリートの凍結損傷が引き起こされることはない。係る空気孔システムの原理的な作用様式は、コンクリートの凍結損傷の機序に関して、多くの概要に記載されている [Schulson, Erland M. (1998) Ice damage to concrete. CRREL Special Report 98-6; S. Chatterji, Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents, "Cement & Concrete Composites" 25 (2003) 759 - 65; G. W. Scherer, J. Chen & J. Valenza, Methods for protecting concrete from freeze damage, 米国特許第 6,485,560 号 B1 (2002); M. Pigeon, B. Zuber & J. Marchand, Freeze/thaw resistance, "Advanced Concrete Technology" 2 (2003) 11/1 - 11/17; B. Erlin & B. Mather, A new process by which cyclic freezing can damage concrete - the Erlin/Mather effect, "Cement & Concrete Research" 35 (2005) 1407 - 11]。

【0004】

凍結融解変化におけるコンクリートの改善された耐久性のための必要条件は、セメント石における各ポイントと人為的な空気孔との距離が所定の値を超えないことである。前記

10

20

30

40

50

の間隔は、間隔係数とも、又は"パワーズの間隔係数"とも呼称される [ T . C . P o w e r s , T h e a i r r e q u i r e m e n t o f f r o s t - r e s i s t a n t c o n c r e t e , " P r o c e e d i n g s o f t h e H i g h w a y R e s e a r c h B o a r d " 2 9 ( 1 9 4 9 ) 1 8 4 - 2 0 2 ] 。研究室での調査によって、その際、臨界的な"パワーズの間隔係数"  $500\mu\text{m}$  を超過すると、凍結融解変化に際してコンクリートに損害が引き起こされることが示された。限られた空気孔率でそれを達成するためには、従って、人為的に導入された空気孔の直径が  $200\sim 300\mu\text{m}$  未満でなければならない [ K . S n y d e r , K . N a t e s a i y e r \& K . H o v e r , T h e s t e r e o l o g i c a l a n d s t a t i s t i c a l p r o p e r t i e s o f e n t r a i n e d a i r v o i d s i n c o n c r e t e : A m a t h e m a t i c a l b a s i s f o r a i r v o i d S y s t e m s c h a r a c t e r i z a t i o n " M a t e r i a l s S c i e n c e o f C o n c r e t e " V I ( 2 0 0 1 ) 1 2 9 - 2 1 4 ] 。

10

#### 【0005】

人為的な空気孔システムの形成は、骨材の組成と適合性、セメントの種類と量、コンクリートコンシステンシー、使用されるミキサ、混合時間、温度に決定的に依存するが、また空気孔形成剤の種類と量にも依存する。相応の製造規則を考慮することで、その影響を抑制することはできるものの、多数の不所望な障害をもたらされることがある。この結果として、コンクリート中の所望の空気含有率を超過もしくは下回ることがあり、従ってコンクリートの強度もしくは凍結耐久性に悪影響が及ぼされる。

20

#### 【0006】

係る人為的な空気孔は、直接的に配分することはできず、いわゆる空気孔形成剤の添加によって、混合によって連行された空気が安定化される [ L . D u \& K . J . F o l l i a r d , M e c h a n i s m o f a i r e n t r a i n m e n t i n c o n c r e t e " C e m e n t \& C o n c r e t e R e s e a r c h " 3 5 ( 2 0 0 5 ) 1 4 6 3 - 7 1 ] 。商慣習の空気孔形成剤は、大抵は、界面活性剤様の構造であり、混合によって導入された空気を、 $300\mu\text{m}$  よりできる限り小さい直径を有する小さい気泡へと破壊し、これらを湿ったコンクリート構造物中で安定化する。その際、2つの種類で区別される。

30

#### 【0007】

一方の種類は、例えばオレイン酸ナトリウム、アビエチン酸のナトリウム塩もしくは V i n s o l 樹脂、松根からの抽出物であるが、それらは、ニートセメントにおける細孔溶液の水酸化カルシウムと反応し、不溶性のカルシウム塩として沈殿する。これらの疎水性の塩は、水の表面張力を低下させて、セメント粒子、空気及び水の間の界面に集まる。前記塩は、微細な気泡を安定化するので、硬化済みコンクリートにおいて、この空気孔の表面上に観察される。

40

#### 【0008】

もう一方の種類は、例えばラウリル硫酸ナトリウム ( S D S ) もしくはドデシルフェニルスルホン酸ナトリウムであるが、それらは、前記のものに対して、水酸化カルシウムと可溶性のカルシウム塩を形成するが、異常な溶解挙動を示す。ある臨界温度未満で、この界面活性剤は、非常に低い可溶性を示し、この温度より高い温度で、非常に良好な溶解性を示す。空気と水との界面層への好ましい集積によって、これらは同様に表面張力を低下させるので、微細な気泡を安定化し、好ましくは硬化済みのコンクリートにおいて前記の空気孔の表面上に観察される。

50

#### 【0009】

技術水準による前記の空気孔形成剤の使用に際して、多くの問題が生ずる [ L . D u \& K . J . F o l l i a r d , M e c h a n i s m o f a i r e n t r a i n m e n t i n c o n c r e t e " C e m e n t \& C o n c r e t e R e s e a r c h " 3 5 ( 2 0 0 5 ) 1 4 6 3 - 7 1 ] 。例えば、より長い混合時間、種々のミキサ回転数、レディミックスコンクリートでの配量順序の変更によって、( 空気孔中で ) 安定化された空気が

50

再び追い出されるということが引き起こされることがある。

【0010】

延長された輸送時間と、粗悪な温度調節と、種々のポンプ装置及び搬送装置でのコンクリートの輸送と、並びに前記のコンクリートの打ち込みと、それに付随する変更された後加工、振動拳動及び温度条件は、予め調整された空気孔含有率を大きく変更させることがある。それは、最悪の場合には、該コンクリートが、規定の暴露等級 (Expositions klasse) の必要な限界値をもはや満たさず、従って使用不能になっていることを意味することがある [EN 206 - 1 (2000), Concrete - Part 1: Specification, performance, production and conformity]。

10

【0011】

コンクリート中の微細物質 (例えば、種々のアルカリ含量を有するセメント、フライアッシュ、シリカ粉もしくは着色添加剤などの混和材) の含分は、同様に空気孔形成を損ねる。また、消泡作用を有する流動剤との相互作用が生ずるため、空気孔が追い出されることもあるが、また追加的に制御されずに導入されることもある。

【0012】

凍結耐久性のコンクリートの製造を困難にする前記の全ての影響を回避できるのは、必要な空気孔システムが、前記の界面活性剤様の空気孔形成剤によって生成されず、空気含量がポリマー性のマイクロ粒子 (マイクロ中空球) の混加もしくは固体配量によって由来する場合である [H. Sommer, A new method of making concrete resistant to frost and de-icing salts, "Betonwerk & Fertigteiltechnik" 9 (1978) 476 - 84]。マイクロ粒子は大抵は、100  $\mu\text{m}$  未満の粒度を有するので、コンクリート構造物中では、人為的に導入された空気孔よりも微細にかつ一様に分布することができる。それによって、コンクリートの凍結融解変化に対する十分な耐久性のためには少量でも十分である。

20

【0013】

コンクリートの凍結融解変化耐久性の改善のための係るポリマー性マイクロ粒子の使用は、既に技術水準に相応して知られている [DE 2 229 094 号 A1、US 4, 057, 526 号 B1、US 4, 082, 562 号 B1、DE 3 026 719 号 A1 を参照]。それらに記載されるマイクロ粒子は、とりわけ、200  $\mu\text{m}$  (直径) 未満の中空空間を有し、かつ前記中空コアが空気 (もしくは気体状物質) からなることを特徴としている。同様に、100  $\mu\text{m}$  スケールの多孔質マイクロ粒子であってそれより小さい多くの中空空間及び/又は細孔を有してよい粒子を含む。

30

【0014】

コンクリート中へ的人為的な空気孔形成のために中空なマイクロ粒子を使用する場合に、前記の市場に出回る技術を実施するには、2つの要因が欠点であると見なされる。比較的多量の配量によってのみ、コンクリートの凍結融解変化に対する満足のいく耐久性を達成できるに過ぎない。従って、本発明の課題は、水硬性の建材混合物のための凍結耐久性もしくは凍結融解変化耐久性の改善のための手段であって、比較的少量の配量であってもその完全な作用が展開されるものを提供することであった。

40

【0015】

前記課題は、ポリマー性の中空空間を有するマイクロ粒子を水硬性の建材混合物中で用いる使用であって、前記マイクロ粒子のシェルが、その99質量%を超えるまで、10<sup>-1</sup> モル/l 未満の水溶性を有するモノマーから構成されていることを特徴とする使用によって解決された。

【0016】

特に記載がない限り、本願においては、常に、水中20 での溶解性を表す。

【0017】

非常に難水溶性のモノマーを大部分で使用するによって、非常に非極性の表面を有

50

するマイクロ粒子が得られる。

【0018】

驚くべきことに、かかるマイクロ粒子を使用することによって、凍結変化あるいは凍結融解変化に対する耐久性の向上にあたり極めて良好な作用を達成しうることが判明した。その作用は、極性の表面を有する粒子を使用する場合よりも明らかに良好である。

【0019】

前記の予測されない効果についての説明としては、この理論は本発明の範囲に制限されるべきではないが、非極性の表面を有するかかるマイクロ粒子は、建材混合物に対して結合が不十分であることが想定される。それによって、マイクロ粒子と建材マトリクスとの間の界面で毛細管空隙が形成されることがあり、それらが凍結変化あるいは凍結融解変化耐久性の向上に寄与する。

10

【0020】

シェルは、本発明によれば、その99質量%を超えるまで、 $10^{-1}$ モル/l未満の水溶性を有するモノマーからなる。好ましくは、シェルは、その99.5質量%を超えるまで、かかるモノマーからなる。特に好ましくは、シェルは、もっぱら、かかるモノマーのみからなる。

【0021】

本発明による非極性のシェルの作用は、非極性の表面と明らかに関連しているので、多重シェル構造のマイクロ粒子の場合に、最外殻シェルが、その99質量%を超えるまで、 $10^{-1}$ モル/l未満の水溶性を有するモノマーからなるという条件を満たすことで十分である。この場合にも、99.5質量%の前記モノマーを有するモノマー組成が好ましく、前記のモノマーを最外殻シェルにおいてもっぱら使用することが特に好ましい。

20

【0022】

好ましくは、シェル、場合により外側シェルは、スチレンからなる。

【0023】

本発明の更なる好ましい実施態様においては、シェル、場合により外側シェルは、スチレン及び/又はn-ヘキシル(メタ)アクリレート及び/又はn-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はi-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はプロピル(メタ)アクリレート及び/又はエチルメタクリレート及び/又はエチルヘキシル(メタ)アクリレートからなる。

30

【0024】

(メタ)アクリレートという表記は、ここでは、メタクリレート、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート等並びにアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート等並びに双方からの混合物を意味する。

【0025】

本発明によるマイクロ粒子は、好ましくは乳化重合によって製造することができ、かつ好ましくは100~5000nmの平均粒度を有し、特に好ましくは、200~2000nmの平均粒度である。最も好ましくは、250~1000nmの平均粒度である。

【0026】

平均粒度の測定は、例えば透過型電子顕微鏡像をもとに統計学的に有意な量の粒子を計数することによって行われる。

40

【0027】

乳化重合による製造に際して、マイクロ粒子は、水性分散液の形で得られる。相応して、マイクロ粒子を建材混合物へと添加することは、好ましくは、同様に前記の形で行われる。

【0028】

その製造に際して、分散液においては、該マイクロ粒子の中空空間は水で満たされている。前記粒子は、建材混合物の硬化時と硬化後に少なくとも部分的に水が失われ、その後、ガス充填もしくは空気充填された中空球が存在することで、建材混合物における凍結変化あるいは凍結融解変化耐久性の向上のための前記作用を発揮する。

50

## 【 0 0 2 9 】

好ましい一実施態様によれば、使用されるマイクロ粒子は、1つのコア（A）と、少なくとも1つのシェル（B）とを有するポリマー粒子からなり、その際、該コア/シェル型ポリマー粒子は塩基によって膨潤させた。

## 【 0 0 3 0 】

粒子のコア（A）は、該コアの膨潤を可能にする1つ以上のエチレン性不飽和カルボン酸（誘導体）モノマーを含有する；前記モノマーは、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びクロトン酸並びにそれらの混合物の群から選択される。アクリル酸及びメタクリル酸が特に好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

前記のシェルB、場合により最外殻シェルBは、本発明によれば前記モノマーを含有する。

## 【 0 0 3 2 】

マイクロ粒子が多重シェル粒子もしくは勾配ラティス（Gradient lattice）として構成される場合に、コアと最外殻シェルとの間に使用されるモノマーについては、特に制限は適用されない。

## 【 0 0 3 3 】

前記のポリマー性マイクロ粒子の乳化重合による製造と、例えばアルカリもしくはアルカリ金属水酸化物並びにアンモニアもしくはアミンなどの塩基によるその膨潤は、同様に、欧州特許文献EP 2 2 6 3 3 号B 1、EP 7 3 5 2 9 号B 1並びにEP 1 8 8 3 2 5 号B 1に記載されている。

## 【 0 0 3 4 】

使用されるマイクロ粒子のポリマー含有率は、直径及び含水量に依存して、2～98質量%（水充填された粒子の全質量に対するポリマーの質量）であってよい。

## 【 0 0 3 5 】

好ましくは、ポリマー含有率は、2～60質量%であり、特に好ましくは、ポリマー含有率は、2～40質量%である。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の範囲においては、容易に、水充填されたマイクロ粒子を建材混合物に固体として直接的に添加することが可能である。そのために、マイクロ粒子は、例えば前記のように、凝集され、かつ通常の方法（例えば濾過、遠心分離、沈殿及び傾瀉）によって水性分散液から単離され、引き続き粒子は乾燥させられる。

## 【 0 0 3 7 】

水充填されたマイクロ粒子は、建材混合物に、0.01～5容量%、特に0.1～0.5容量%の好ましい量で添加される。建材混合物は、例えばコンクリートもしくはモルタルの形であり、この場合に、通常の水硬性の結合剤、例えばセメント、石灰、石膏もしくは硬石膏を含有してよい。

## 【 0 0 3 8 】

水充填されたマイクロ粒子の使用による主たる利点は、コンクリートへの極めて少ない空気連行しか行われれないということにある。それによって、明らかに改善されたコンクリートの圧縮強さが達成される。これらは、従来の空気孔形成で得られたコンクリートの圧縮強さよりも約25～50%高い。従って、実質的により低い水/セメント値（W/Z値）によってしか達成できない強度クラスを達成することができる。しかしながら、他方では、低いW/Z値は、コンクリートの加工性を事情によっては明らかに制限する。

## 【 0 0 3 9 】

更に、より高い圧縮強さは、結果として、コンクリート中で強度発揮に必要なセメントの含量を低減できるので、1 m<sup>3</sup>あたりのコンクリートの価格が明らかに低下することになりうる。

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/050895

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C04B16/08 C04B20/10 C04B28/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C08F C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2007/036365 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ROEHM GMBH [DE]) 5 April 2007 (2007-04-05) the whole document	1-14
X	DE 198 33 062 A1 (ELOTEX AG SEMPACH STATION [CH]) 3 February 2000 (2000-02-03) page 4, lines 31-41 page 4, lines 48-52 page 5, lines 50-59	1-14
X	WO 2005/123618 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]) 29 December 2005 (2005-12-29)	1, 3, 7-14
Y	claims	1-14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search  5 Dezember 2007		Date of mailing of the International search report  17/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  THEODORIDOU, K



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/050895

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 022 633 A (ROHM & HAAS [US]) 21 January 1981 (1981-01-21) page 16, lines 1-16 page 11, line 20 - page 12, line 30 -----	1-14
A	EP 0 188 325 A (ROHM & HAAS [US]) 23 July 1986 (1986-07-23) page 7, line 30 - page 8, line 31 -----	1,3-14
A	EP 0 725 092 A (CHEMIE LINZ GMBH [AT]) 7 August 1996 (1996-08-07) page 2, lines 32-50 -----	1-14
A	""Styrene"" IPCS INTOX DATABANK, [Online] 2001, XP002461030 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.intox.org/databank/document/s/chemical/styrene/eics0073.htm">http://www.intox.org/databank/document/s/chemical/styrene/eics0073.htm</a> [retrieved on 2007-12-03] the whole document -----	
A	SOMMER H: "NEW METHOD OF MAKING CONCRETE RESISTANT TO FROST AND DE-ICING SALTS" BETONWERK + FERTIGTEIL TECHNIK, BAUVERLAG, GUTERSLOH, DE, vol. 44, no. 9, September 1978 (1978-09), pages 476-484, XP008079866 ISSN: 0373-4331 the whole document -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/050895

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007036365	A	05-04-2007	DE 102005046681 A1	05-04-2007
			US 2007068088 A1	29-03-2007
DE 19833062	A1	03-02-2000	AT 251182 T	15-10-2003
			AU 743012 B2	17-01-2002
			AU 5412299 A	14-02-2000
			BR 9912428 A	17-04-2001
			CA 2337855 A1	03-02-2000
			WO 0005275 A1	03-02-2000
			EP 1109838 A1	27-06-2001
			ES 2212603 T3	16-07-2004
			JP 2002521506 T	16-07-2002
			PL 345592 A1	17-12-2001
			PT 1109838 T	27-02-2004
			US 2006211805 A1	21-09-2006
WO 2005123618	A	29-12-2005	AU 2005254196 A1	29-12-2005
			CA 2570181 A1	29-12-2005
			CN 1968908 A	23-05-2007
			EP 1758832 A2	07-03-2007
EP 0022633	A	21-01-1981	AU 561300 B2	07-05-1987
			AU 3052484 A	29-11-1984
			AU 539537 B2	04-10-1984
			AU 5968080 A	08-01-1981
			BR 8004010 A	21-01-1981
			CA 1180474 A1	01-01-1985
			DE 3070204 D1	28-03-1985
			EP 0073529 A2	09-03-1983
			MX 155488 A	18-03-1988
			NZ 194157 A	30-09-1983
			SG 49585 G	13-06-1986
EP 0188325	A	23-07-1986	AU 594318 B2	08-03-1990
			AU 5217286 A	17-07-1986
			BR 8600076 A	23-09-1986
			CA 1271582 A1	10-07-1990
			DE 3686057 D1	27-08-1992
			DE 3686057 T2	18-03-1993
			JP 1037401 B	07-08-1989
			JP 1964494 C	25-08-1995
			JP 61185505 A	19-08-1986
			MX 163420 B	12-05-1992
			NZ 214793 A	24-02-1989
			PH 20889 A	27-05-1987
			US 4594363 A	10-06-1986
EP 0725092	A	07-08-1996	CA 2168826 A1	07-08-1996
			CZ 9600345 A3	16-10-1996
			FI 960507 A	07-08-1996
			HU 9600258 A2	28-05-1997
			JP 8245728 A	24-09-1996
			NO 960464 A	07-08-1996
			PL 312644 A1	19-08-1996
			SK 14496 A3	05-03-1997

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050895

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B16/08 C04B20/10 C04B28/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B C08F C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2007/036365 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ROEHM GMBH [DE]) 5. April 2007 (2007-04-05) das ganze Dokument	1-14
X	DE 198 33 062 A1 (ELOTEX AG SEMPACH STATION [CH]) 3. Februar 2000 (2000-02-03) Seite 4, Zeilen 31-41 Seite 4, Zeilen 48-52 Seite 5, Zeilen 50-59	1-14
X	WO 2005/123618 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]) 29. Dezember 2005 (2005-12-29)	1,3,7-14
Y	Ansprüche	1-14
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2007		17/12/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter  THEODORIDOU, K

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050895

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 022 633 A (ROHM & HAAS [US]) 21. Januar 1981 (1981-01-21) Seite 16, Zeilen 1-16 Seite 11, Zeile 20 - Seite 12, Zeile 30 -----	1-14
A	EP 0 188 325 A (ROHM & HAAS [US]) 23. Juli 1986 (1986-07-23) Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 31 -----	1,3-14
A	EP 0 725 092 A (CHEMIE LINZ GMBH [AT]) 7. August 1996 (1996-08-07) Seite 2, Zeilen 32-50 -----	1-14
A	"Styrene" IPCS INTOX DATABANK, [Online] 2001, XP002461030 Gefunden im Internet: URL: <a href="http://www.intox.org/databank/documents/chemical/styrene/eics0073.htm">http://www.intox.org/databank/documents/chemical/styrene/eics0073.htm</a> [gefunden am 2007-12-03] das ganze Dokument -----	
A	SOMMER H: "NEW METHOD OF MAKING CONCRETE RESISTANT TO FROST AND DE-ICING SALTS" BETONWERK + FERTIGTEIL TECHNIK, BAUVERLAG, GUTERSLOH, DE, Bd. 44, Nr. 9, September 1978 (1978-09), Seiten 476-484, XP008079866 ISSN: 0373-4331 das ganze Dokument -----	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050895

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007036365 A	05-04-2007	DE 102005046681 A1 US 2007068088 A1	05-04-2007 29-03-2007
DE 19833062 A1	03-02-2000	AT 251182 T AU 743012 B2 AU 5412299 A BR 9912428 A CA 2337855 A1 WO 0005275 A1 EP 1109838 A1 ES 2212603 T3 JP 2002521506 T PL 345592 A1 PT 1109838 T US 2006211805 A1	15-10-2003 17-01-2002 14-02-2000 17-04-2001 03-02-2000 03-02-2000 27-06-2001 16-07-2004 16-07-2002 17-12-2001 27-02-2004 21-09-2006
WO 2005123618 A	29-12-2005	AU 2005254196 A1 CA 2570181 A1 CN 1968908 A EP 1758832 A2	29-12-2005 29-12-2005 23-05-2007 07-03-2007
EP 0022633 A	21-01-1981	AU 561300 B2 AU 3052484 A AU 539537 B2 AU 5968080 A BR 8004010 A CA 1180474 A1 DE 3070204 D1 EP 0073529 A2 MX 155488 A NZ 194157 A SG 49585 G	07-05-1987 29-11-1984 04-10-1984 08-01-1981 21-01-1981 01-01-1985 28-03-1985 09-03-1983 18-03-1988 30-09-1983 13-06-1986
EP 0188325 A	23-07-1986	AU 594318 B2 AU 5217286 A BR 8600076 A CA 1271582 A1 DE 3686057 D1 DE 3686057 T2 JP 1037401 B JP 1964494 C JP 61185505 A MX 163420 B NZ 214793 A PH 20889 A US 4594363 A	08-03-1990 17-07-1986 23-09-1986 10-07-1990 27-08-1992 18-03-1993 07-08-1989 25-08-1995 19-08-1986 12-05-1992 24-02-1989 27-05-1987 10-06-1986
EP 0725092 A	07-08-1996	CA 2168826 A1 CZ 9600345 A3 FI 960507 A HU 9600258 A2 JP 8245728 A NO 960464 A PL 312644 A1 SK 14496 A3	07-08-1996 16-10-1996 07-08-1996 28-05-1997 24-09-1996 07-08-1996 19-08-1996 05-03-1997

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 28/02

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),  
EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,  
BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,  
CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,L  
A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE  
,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 503343336

コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲーエムベーハー

Construction Research &amp; Technology GmbH

ドイツ連邦共和国 デー - 8 3 3 0 8 トロストベルク、ドクトル - アルベルト - フランク - シュ  
トラーセ 3 2Dr. - Albert - Frank - Strasse 32, D - 83308 Trostbe  
rg, Germany

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(71)出願人 390009128

エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング

Evonik Roehm GmbH

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キルシェンアレー(番地なし)

Kirschenallee, D - 64293 Darmstadt, Germany

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヤン ヘンドリク シャットカ

ドイツ連邦共和国 ハーナウ カスターニエンアレー 3 4

(72)発明者 ホルガー カウツ

ドイツ連邦共和国 ハーナウ フリードリヒシュトラーセ 2 エー

(72)発明者 ゲルト レーデン

ドイツ連邦共和国 エッセン クンストヴェルカーシュトラーセ 1 8 5

Fターム(参考) 4G112 MD00 PB14 PB31 PB32 PC01 PC02 PC03 PC11