

(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
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/123621 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 24/26**,
B02C 23/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/052883

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2005 (21.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04102826.7 21. Juni 2004 (21.06.2004) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÄDER, Urs**
[CH/CH]; Schwalbenweg 81, CH-8500 Frauenfeld (CH).
HONERT, Dieter [DE/DE]; Lanfriedstrasse 12, 69234
Dielheim (DE). **MARAZZANI, Beat** [CH/CH]; Reb-
bergstrasse 47a, CH-8102 Oberengstringen (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CEMENT GRINDING AID

(54) Bezeichnung: ZEMENTMAHLHILFSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous polymer composition which is used in the form of a cement grinding aid and makes it possible to effectively reduce the grinding time and to obtain cements exhibiting excellent characteristics. A cement grinding aid containing a combination of polymer A and known cement grinding aids is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Zusammensetzung von Polymeren A als Zementmahlhilfsmittel. Diese Zusammensetzung weist wirkungsvolle Reduktion der Mahlzeit von Klinker auf und führt zu Zementen mit exzellenten Eigenschaften auf. Weiterhin beinhaltet die Erfindung Zementmahlhilfsmittel umfassend eine Kombinationen des Polymeren A und bekannten Zementmahlhilfsmittel.



WO 2005/123621 A1

5

ZEMENTMAHLHILFSMITTEL**Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Zementmahlhilfsmittel.

10

Stand der Technik

Die Herstellung von Zement ist ein sehr komplexer Prozess. Zement ist bekanntermassen sehr empfindlich gegenüber Wasser, unabhängig davon, ob es in flüssigem oder gasförmigen Zustand vorliegt, denn Zement bindet hydraulisch ab, das heisst, er erhärtet unter dem Einfluss von Wasser innert kurzer Zeit zu einem sehr stabilen Festkörper. Ein zentraler Schritt in der Zementherstellung ist das Mahlen des Klinkers. Da Klinker sehr hart sind, ist das Zerkleinern sehr aufwändig. Für die Eigenschaften des Zementes ist es wichtig, dass er als feines Pulver vorliegt. Deshalb ist die Feinheit des Zementes ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Um das Zerkleinern in Pulverform zu erleichtern werden sogenannte Zementmahlhilfsmittel eingesetzt. Dadurch werden die Mahlzeiten und Energiekosten stark reduziert. Solche Zementmahlhilfsmittel sind üblicherweise ausgewählt aus der Klasse umfassend Glykole wie Alkylenglykole, Amine oder Aminoalkohole

25 So beschreibt beispielsweise US 5,084,103 Trialkanolamine, wie Triisopropanolamin (TIPA) oder N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl)amin und Tris(2-hydroxybutyl)amin als Mahlhilfsmittel für Klinker.

Weiterhin sind wasserlösliche Polycarboxylate als Mahlhilfsmittel für die Herstellung von wässrigen Suspensionen von Mineralien wie Kalk oder Pigmente insbesondere für den Einsatz in der Papierherstellung aus WO 97/10308 oder EP 0 100 947 A1 bekannt. US 2002/0091177 A1 beschreibt den Einsatz von Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren als Mahlhilfsmittel zur Herstellung von wässrigen Suspensionen

von gemahlene Mineralfüllern. Weiterhin offenbart dieses Dokument, dass eine Zement, welcher mit eine solche wässrige Suspension vermischt wird zu verbesserter Frühfestigkeit führt. In keinen dieser Dokumente ist jedoch ein Zementmahlhilfsmittel offenbart.

5

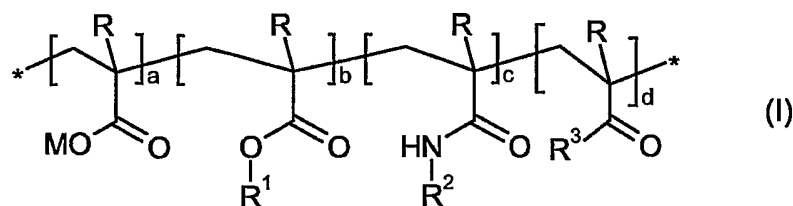
Der Einsatz von sogenannten Beton-Verflüssiger ist seit langem bekannt. Beispielsweise ist aus EP 1 138 697 B1 oder EP 1 061 089 B1 bekannt, dass (Meth)acrylat-Polymere mit Ester- und gegebenenfalls Amid-Seitenketten als Beton-Verflüssiger geeignet sind. Hierbei wird dieser Beton-Verflüssiger dem Zement als Zusatzmittel zugegeben oder dem Zement vor dem Mahlen zugesetzt, und führt zu einer starken Verflüssigung, beziehungsweise Reduktion des Wasserbedarfs, des daraus hergestellten Betons oder Mörtels.

15 Darstellung der Erfindung

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wässrige Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polymer **A** gemäss Formel (I) auch als Zementmahlhilfsmittel, insbesondere in Kombination mit Aminoalkoholen, eingesetzt werden können. Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, dass durch die Kombination der Polymere **A** mit den üblichen Zementmahlhilfsmittel die Nachteile der bekannten Mahlhilfsmittel aufgehoben, beziehungsweise stark reduziert, werden können ohne dass die vorteilhaften Wirkungen des Polymers **A** verloren gehen.

25 Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung wässriger Zusammensetzungen als Zementmahlhilfsmittel. Die wässrige Zusammensetzung enthält mindestens ein Polymer **A** der Formel (I).



Hierbei stellen M unabhängig voneinander H^+ , Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion, oder organische Ammoniumgruppe dar. Der Term „unabhängig voneinander“ bedeutet hier und im Folgenden jeweils, dass ein Substituent unterschiedliche
5 zur Verfügung stehenden Bedeutungen in demselben Molekül aufweisen kann. So kann beispielsweise im Polymer A der Formel (I) gleichzeitig Carbonsäuregruppen und Natriumcarboxylatgruppen aufweisen, das heisst, dass für R_1 in diesem Falle H^+ und Na^+ unabhängig voneinander bedeuten.

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

Weiterhin stellen die Substituenten R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl dar. Das heisst es handelt sich beim Polymeren A um ein substituiertes Poly(acrylat), Poly(methacrylat) oder um ein Poly((meth)-
15 acrylat) handelt.

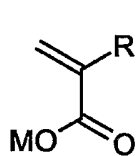
Des weiteren stellen die Substituenten R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl oder $-[AO]_n-R^4$ dar. Hierbei stellt A eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe dar und R^4 eine C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Alkylarylgruppe dar, während n einen Wert von 2 bis 250,
20 insbesondere von 8 bis 200, besonders bevorzugt von 11 bis 150, darstellt.

Des weiteren stellt der Substituenten R^3 unabhängig voneinander $-NH_2$, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$ dar. Hierbei stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder für eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyethyl- (CH_3 -
25 $CO-O-CH_2-CH_2-$) oder eine Hydroxy-isopropyl- ($HO-CH(CH_3)-CH_2-$) oder eine Acetoxyisopropylgruppe ($CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-$) oder R^5 und R^6 bilden zusammen einen Ring, von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen. Weiterhin stellen hierbei die Substituenten R^8 und R^9 unabhängig voneinander eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl-,
30 Aryl- oder eine Hydroxyalkylgruppe und R^7 eine C_2 - C_4 - Alkylengruppe dar.

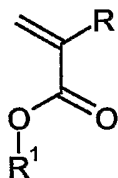
Schliesslich stellen die Indizes a, b, c und d Molverhältnisse dieser Strukturelemente im Polymer A der Formel (I) dar. Diese Strukturelemente stehen in einem Verhältnis von

$a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.8) / (0 - 0.3)$,
 insbesondere $a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.5) / (0 - 0.1)$,
 bevorzugt $a/b/c/d = (0.1 - 0.9) / (0.1 - 0.9) / (0 - 0.3) / (0 - 0.06)$,
 zueinander, während die Summe $a + b + c + d = 1$ ist. Die Summe $c + d$ ist
 5 bevorzugt grösser als 0.

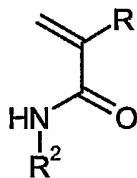
Die Herstellung des Polymeren **A** kann durch radikalische Polymerisation der jeweiligen Monomere



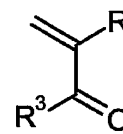
(IIa)



(IIb)

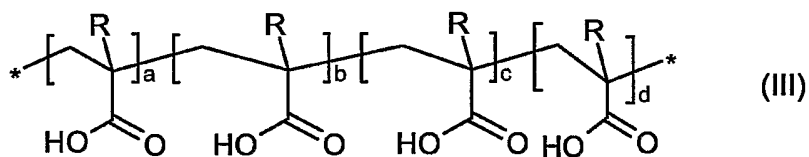


(IIc)



(II d)

10 oder durch eine sogenannte polymer-analoge Umsetzung eine Polycarbonsäure der Formel (III) erfolgen



(III)

In der polymer-analoge Umsetzung wird die Polycarbonsäure mit den korrespondierenden Alkoholen, Aminen verestert oder amidiert. Details zur polymer-analogen Umsetzung sind offenbart beispielsweise in EP 1 138 697
 15 B1 auf Seite 7 Zeile 20 bis Seite 8 Zeile 50, sowie in dessen Beispielen oder in EP 1 061 089 B1 auf Seite 4, Zeile 54 bis Seite 5 Zeile 38 sowie in dessen den Beispielen. In einer Abart davon, wie sie in EP 1 348 729 A1 auf Seite 3 bis Seite 5 sowie in dessen Beispielen beschrieben sind, kann das Polymer **A** in festem Aggregatzustand hergestellt werden.

20 Es hat sich erwiesen, dass eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Polymeren diejenigen sind, in welchen $c+d > 0$, insbesondere $d > 0$, sind. Als Rest R^3 hat sich insbesondere $-NH-CH_2-CH_2-OH$ als besonderes vorteilhaft erwiesen. Derartige Polymere **A** weisen ein chemisch gebundenes Ethanolamin auf, welches einen äusserst effizienten

Korrosionsinhibitor darstellt. Durch die chemische Anbindung des Korrosionsinhibitors ist der Geruch stark reduziert im Vergleich dazu, wo dieser lediglich beigemischt ist. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass derartige Polymere **A** auch eine bedeutend stärkere Verflüssigereigenschaften aufweisen.

Die Herstellung der wässrige Zusammensetzung erfolgt durch Zusetzen von Wasser bei der Herstellung des Polymeren **A** der Formel (I) oder durch nachträgliches Vermengen von Polymer **A** der Formel (I) mit Wasser.

Typischerweise beträgt der Anteil des Polymeren **A** der Formel (I) 10 bis 90 Gewichts-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Je nach Art des Polymeren **A** der Formel (I) entsteht eine Dispersion oder eine Lösung. Bevorzugt wird eine Lösung.

Die wässrige Zusammensetzung kann weitere Bestandteile enthalten. Beispiels hierfür sind Lösungsmittel oder Additive, wie sie in der Betontechnologie geläufig sind, insbesondere oberflächenaktive Stoffe, Stabilisatoren gegen Hitze und Licht, Farbstoffe, Entschäumer, Beschleuniger, Verzögerer, Korrosionsinhibitoren, Luftporenbildern.

In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die als Zementmahlhilfsmittel verwendete wässrige Zusammensetzung – im Weiteren als **ZA** bezeichnet – abgesehen von mindestens einem Polymer **A** der Formel (I) keine weiteren Mahlhilfsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die als Zementmahlhilfsmittel verwendete wässrige Zusammensetzung – im Weiteren als **ZAMH** bezeichnet – neben mindestens einem Polymer **A** der Formel (I), wie es oben beschreiben wurde, mindestens ein weiteres Mahlhilfsmittel. Dieses weitere Mahlhilfsmittel ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Glykole, organische Amine und Ammoniumsalze von organischen Aminen mit Carbonsäuren.

Als Glykole sind insbesondere Alkylenglykole geeignet, vor allem der Formel $\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ mit $n = 0 - 20$, insbesondere 0, 1, 2 oder 3.

Als organische Amine sind insbesondere Alkanolamine, vor allem Trialkanolamine geeignet, bevorzugt Triisopropanolamin (TIPA) oder Triethanolamin (TEA).

5 Die wässrige Zusammensetzung wird dem Klinker vor dem Mahlen zugegeben und anschliessend zum Zement gemahlen. Grundsätzlich kann die Zugabe der wässrigen Zusammensetzung auch während des Mahlprozess erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe vor dem Mahlen. Die Zugabe kann vor, während oder nach der Zugabe von Gips und gegebenenfalls anderen
10 Zumahlstoffen, wie beispielsweise Kalk, Hochofenschlacke, Flugasche oder Puzzolane, erfolgen. Die wässrige Zusammensetzung kann auch für die Herstellung von Mischzementen verwendet werden. Hierzu können individuelle Zemente, die jeweils separat durch Mahlung mit der wässrigen Zusammensetzung hergestellt werden, gemischt werden oder es wird eine
15 Mischung von mehreren Zementklinkern mit der wässrigen Zusammensetzung gemahlen um einen Mischzement zu erhalten.

Selbstverständlich kann – auch wenn dies nicht bevorzugt ist – anstelle einer wässrigen Zusammensetzungen **ZAMH** eine wässrige Zusammensetzungen **ZA** auch zusammen mit einem Mahlhilfsmittel kombiniert werden und zum Einsatz gelangen, das heisst dass diese wässrige Zusammensetzung vom weiteren Mahlhilfsmittel getrennt voneinander beim Mahlen eingesetzt werden.
20

Die wässrige Zusammensetzung wird bevorzugt dem Klinker so zudosiert, dass das Polymer **A** der Formel (I) zu 0.001 - 1.5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0.005 und 0.2 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 Gew.-%, bezogen auf den zu mahlenden Klinker beträgt.
25

Es hat sich deshalb unter anderem gezeigt, dass bereits bedeutend kleinere Konzentrationen des Polymers **A** in Bezug auf den Zement wirkungsvoll als Zementmahlhilfsmittel eingesetzt werden können, als sie bekanntermassen, d.h. typischerweise 0.2 bis 1.5% Polymer **A**, als Verflüssiger-Zusatzmittel dem Zement zugesetzt werden.
30

Der Mahlprozess erfolgt üblicherweise in einer Zementmühle. Es können aber grundsätzlich auch andere Mühlen, wie sie in der Zementindustrie

bekannt sind, eingesetzt werden. Je nach Mahldauer verfügt der Zement über unterschiedliche Feinheit. Die Feinheit von Zement wird typischerweise nach Blaine in cm^2/g angegeben. Andererseits ist für die Feinheit auch die Partikelgrößenverteilung von Praxisrelevanz. Solche Partikelgrößenanalysen werden üblicherweise durch Lasergranulometrie oder Luftstrahlsiebe ermittelt.

Durch den Einsatz der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung kann die Mahlzeit zur Erreichung der gewünschten Feinheit reduziert werden. Durch die dadurch reduzierten Energiekosten ist der Einsatz dieser Zementmahlhilfsmittel wirtschaftlich sehr interessant.

Es konnte festgestellt werden, dass die wässrigen Zusammensetzungen sich gut als Zementmahlhilfsmittel eignen. Es lassen sich mit ihnen aus Klinker verschiedenste Zemente herstellen, insbesondere solche nach DIN EN 197-1 klassierte Zemente CEM-I (Portlandzement), CEM II und CEM III (Hochofenzement). Bevorzugt ist CEM-I.

Durch den Zusatz der wässrigen Zusammensetzungen konnte beispielsweise die Mahlzeit bis zum Erreichen einer bestimmten Blaine-Feinheit reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung kann somit die Mahlzeit zur Erreichung der gewünschten Feinheit reduziert werden. Durch die dadurch reduzierten Energiekosten ist der Einsatz dieser Zementmahlhilfsmittel wirtschaftlich sehr interessant.

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass bei der Verwendung von wässrigen Zusammensetzungen **ZA** kein oder nur geringer Lufteintrag in den mit dem Zement formulierten hydraulisch abbindenden Zusammensetzungen, insbesondere Mörteln, erfolgt, während dieser bei der Verwendung von Alkanolaminen als Mahlhilfsmittel äusserst stark vorhanden ist.

Weiterhin zeigte sich, dass die bei Alkanolaminen festgestellte Erhöhung des Wasseranspruches bei wässriger Zusammensetzung **ZA** nicht auftritt, beziehungsweise dieser im Vergleich zum Zement gänzlich ohne Mahlhilfsmittel sogar reduziert wird.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass durch eine Kombination von Polymer **A** der Formel (I) mit einem weiteren Mahlhilfsmittel in

einer wässrigen Zusammensetzung **ZAMH** ein Zementmahlhilfsmittel erhalten wird, welches die Vorteile des Polymeren **A** und der Mahlhilfsmittel kombiniert, beziehungsweise deren Nachteile verringert bis sogar aufhebt.

5 So hat sich beispielsweise gezeigt, dass eine wässrige Zusammensetzung **ZAMH** enthaltend Polymer **A** und Alkanolamin ein exzellentes Mahlhilfsmittel ist, dass aber der so hergestellte Zement – verglichen mit einem Zement mit lediglich Alkanolamin als Mahlhilfsmittel – auch über ein stark reduzierten Wasseranspruch verfügt und dass exzellente Frühfestigkeiten erzielt werden können.

10 Weiterhin hat sich beispielsweise gezeigt, dass eine wässrige Zusammensetzung **ZAMH** enthaltend Polymer **A** und ein Alkylenglykol ein exzellentes Mahlhilfsmittel darstellt und der somit hergestellte Zement über exzellente Aushärtungseigenschaften verfügt.

15 Als besonders vorteilhaft haben sich wässrige Zusammensetzung **ZAMH** enthaltend Polymer **A** und ein Alkanolamin sowie ein Alkylenglykol. Derartige Zusammensetzungen haben sich als äusserst effiziente Mahlhilfsmittel erwiesen. Die so hergestellten Zemente weisen ein grosses Ausbreitmass und insbesondere eine exzellente Frühfestigkeit auf.

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

25 Werden grössere Mengen an Polymer **A** dem Zement vor dem Mahlen des Klinkers zugeben, sind nach dessen Abmischung mit Wasser die von Polymeren **A** bekannten Verflüssigereigenschaften ersichtlich. Somit ist es in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung möglich, dem Klinker bereits vor dem Mahlen soviel Polymer **A**, gegebenenfalls mit einem weiteren Mahlhilfsmittel, in Form einer wässrigen Zusammensetzung
30 zuzugeben, wie sie üblicherweise dem Zement als Zusatzmittel zugegeben werden, um eine erwünschte Verflüssigung im Kontakt mit Wasser benötigt werden. Typischerweise beträgt diese Menge 0.2 bis 1.5 Gew.-% Polymer **A** in Bezug auf den Zement. Somit ist gemäss dieser Ausführungsform kein

nachträgliches Zumischen eines Verflüssigers mehr nötig und spart deshalb einen Arbeitsgang beim Anwender des Zementes. Ein derartiger Zement stellt daher ein „ready-to-use“-Produkt dar, welches in grossen Mengen hergestellt werden kann.

5

Beispiele

Verwendete Polymere A

Abkürzung	Bedeutung	Mw*
PEG500	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	500 g/mol
PEG1000	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	1000 g/mol
PEG1100	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	1100 g/mol
PEG2000	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	2000 g/mol
PEG3000	Polyethylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	3000 g/mol
PPG600	Polypropylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	600 g/mol
PPG800	Polypropylenglykol ohne terminale OH-Gruppen	800 g/mol
EO/PO(50/50)2000	Block-Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis 50:50 ohne terminale OH-Gruppen	2000 g/mol

Tabelle 1 Verwendete Abkürzungen. *Mw = mittleres Molekulargewicht

10 Es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Polymere **A** mittels polymer analoger Umsetzung aus den jeweiligen Poly(meth)acrylsäuren mit den korrespondierenden Alkoholen und/oder Aminen nach bekannter Art und Weise hergestellt. Die Polymere **A-1** bis **A-12** liegen durch NaOH teil neutralisiert vor. (M = H⁺, Na⁺).

15

Die Polymeren **A** werden als wässrige Lösungen als Zementmahlhilfsmittel eingesetzt. Der Gehalt an Polymer ist 30 Gew.-% (**A-4**), 35 Gew.-% (**A-2**) oder 40 Gew.-% (**A-1**, **A-3**, **A-5** bis **A-12**). Diese wässrigen Lösungen werden als **A-1L**, **A-2L**, **A-3L**, **A-4L**, **A-5L**, **A-6L**, **A-7L**, **A-8L**, **A-9L**, **A-10L**, **A-11L** und

20 **A-12L** bezeichnet. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Konzentrationen für **A** beziehen sich jeweils auf den Gehalt an Polymer **A**.

	R =	R ¹ =	R ² =	R ³ =	a/b/c/d =	Mw
A-1	H	-PEG1000-OCH ₃ : 65:	-EO/PO(50/50)2000-OCH ₃		0.640/0.358/0.002/0.000	72'000
		-PEG3000-OCH ₃ : 35 [†]				
A-2	CH ₃	-PEG1000-OCH ₃			0.750/0.250/0.000/0.000	24'000
A-3	H	-PEG1000-OCH ₃	-EO/PO(50/50)2000-OCH ₃		0.610/0.385/0.005/0.000	35'000
A-4	CH ₃	-PEG1000-OCH ₃	-EO/PO(50/50)2000-OCH ₃		0.650/0.348/0.002/0.000	32'000
A-5	H	-PEG1100-OCH ₃			0.750/0.250/0.000/0.000	25'000
A-6	H	-PEG1000-OCH ₃	-PEG500-OCH ₃		0.670/0.320/0.010/0.000	16'000
A-7	H	-PEG1000-OCH ₃ : 65:	-EO/PO(50/50)2000-OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	0.640/0.348/0.002/0.010	53'000
		-PEG3000-OCH ₃ : 35 [†]				
A-8	H	-PEG1100-OCH ₃	-PPG600-O-n-Butyl	-O-CH ₂ -CH ₂ -N(n-Butyl) ₂	0.600/0.340/0.050/0.010	52'000
A-9	CH ₃	-PEG500-OCH ₃ : 60:	-PPG800-O-n-Butyl	-O-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	0.740/0.230/0.020/0.010	35'000
		-PEG3000-OCH ₃ : 40 [†]				
A-10	CH ₃	-PEG1000-OCH ₃ : 80:		-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	0.650/0.348/0.00/0.002	48'000
		-PEG3000-OCH ₃ : 20 [†]				
A-11	CH ₃	-PEG1000-OCH ₃	-EO/PO(50/50)2000-OCH ₃	-NH-(CH ₂ -CH ₂ -OH)	0.59/0.359/0.001/0.050	32'000
A-12	Struktur-e.*					
	H	-PEG2000-OCH ₃			0.850/0.148/0.020/0.000	25'000
	CH ₃					

Tabelle 2 Polymere A entsprechen der Formel (I) mit M= H⁺, Na⁺.

*Struktur-e.=Struktur-Element

†Molverhältnis

Weitere verwendete Zementmahlhilfsmittel

TEA	Triethanolamin
TIPA	Triisopropanolamin
DEG	Diethylenglykol

Tabelle 3 Weitere Zementmahlhilfsmittel

Verwendete Klinker

K-1	Normalwertklinker für CEM I HeidelbergCement, Werk Leimen, Deutschland
K-2	Klinker für CEM II/B-M(S-LL) HeidelbergCement, Werk Lengfurt , Deutschland
K-3	Klinker für CEM I Buzzi Unicem S.p.A., Werk Robilante, Italien

Tabelle 4 Verwendete Klinker

5 Mahlen des Klinkers ohne Sulfatträger

Der Klinker wurde vorgängig auf eine Korngrösse von ca. 4 mm gebrochen. Dem Klinker (400 g) wurden die in Tabelle 5 angegebenen Konzentration unterschiedlicher Polymere **A** bezogen auf den Klinker zugegebenen und ohne Zusatz von Gips in einer Laborkugelmühle der Firma Fritsch ohne externe
10 Heizung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 Umdrehungen pro Minute gemahlen.

Mahlen des Klinkers mit Sulfatträger

20 - 25 kg einer Mischung des jeweiligen Klinker und einem für den jeweilig
15 optimierten Zement Sulfatträger gemischt und mit dem jeweiligen Mahlhilfsmittel, beziehungsweise ohne Mahlhilfsmittel, in der in den Tabellen 6 bis 10 angegebenen Dosierung vermengt und in einer heizbaren Kugelmühle der Firma Siebtechnik bei einer Temperatur von 100 bis 120°C gemahlen. Neben der Mahldauer und dem Siebrückstand wurden mit dem so gemahlene
20 Zement weitere typische Zementeigenschaften bestimmt.

Prüfmethoden

-Mahldauer₄₅₀₀ : Es wurde die Zeit bestimmt, bis die Mischung nach einem Mahlen in der Kugelmühle eine Blaine-Feinheit von 4500 cm²/g erhalten wurde.

5

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

10 -Siebrückstand: Vom Zement, welcher auf eine Feinheit nach Blaine von 4500 cm²/g gemahlen wurde, wurde der Siebrückstand vom Anteil der Partikel mit einer Partikelgrösse von grösser als 32 Mikrometer mittels eines Luftstrahlsiebes der Firma Alpine Hosokawa ermittelt.

15 -Siebrückstand₄₀₀₀: Vom Zement, welcher auf eine Feinheit nach Blaine von 4000 cm²/g gemahlen wurde, wurde der Siebrückstand vom Anteil der Partikel mit einer Partikelgrösse von grösser als 32 Mikrometer mittels eines Luftstrahlsiebes der Firma Alpine Hosokawa ermittelt.

20 -Wasserbedarf: Der Wasserbedarf zur sogenannten „Normensteife“ wurde nach EN 196 an Zementleim bestimmt.

-Ausbreitmass: Das Ausbreitmass wurde nach EN196 an einem Normenmörtel bestimmt (Wasser/Zement =0.5) bestimmt.

25 -Luftporengehalt: Der Luftgehalt wurde entsprechend EN 196 bestimmt.

-Druckfestigkeit: Die Druckfestigkeit der erhärteten Prismen wurde gemäss EN 196 bestimmt.

30 Die im Folgenden gezeigten Resultate der erfindungsgemässen Beispiele und Vergleichbeispiele stammen jeweils alle aus einer unmittelbar aufeinander durchgeführten Messserie, die alle in derselben Tabelle zusammengefasst sind.

Vergleich unterschiedliche Polymere A als ZementmahlhilfsmittelKlinker: **K-3** ohne Sulfatträger

Bezeichnung	Ref.1-1	1-1	2-1	3-1	4-1
Mahlhilfsmittel	-	A-1	A-2	A-3	A-4
Konzentration [Gew.-%]*		0.02	0.0175	0.02	0.015
Feinheit nach Blaine [cm ² /g]					
Mahldauer 10 min.	1760	2130	2180	2350	2180
Δ_{ref}		21%	24%	34%	24%
Mahldauer 15 min.	2560	3010	3110	3230	3110
Δ_{ref}		18%	21%	26%	21%
Mahldauer 20 min.	3200	3780	3790	3960	3760
Δ_{ref}		18%	18%	24%	18%

Tabelle 5 Gemahlene Klinker ohne Sulfatträger. * bezogen auf Klinker.

Vergleich unterschiedliche Polymere A im Vergleich zu Alkanolaminen5 Klinker: **K-1** mit Sulfatträger

Bezeichnung	Ref.1-2	Ref.2-2	Ref.3-2	2-2	3-2
Mahlhilfsmittel	-	TEA	TIPA	A-2	A-4
Konzentration [Gew.-%]*		0.024	0.0255	0.0105	0.009
Feinheit nach Blaine [cm ² /g]					
Mahldauer 30 min.	2180	2270	2280	2180	2110
Δ_{ref}		4%	5%	0%	-3%
Mahldauer 60 min.	3380	3530	3640	3530	3450
Δ_{ref}		4%	8%	4%	2%
Mahldauer 90 min.	4170	4340	4380	4310	4230
Δ_{ref}		4%	5%	3%	1%
Mahldauer 300 min.	4450	4550	4450	4510	4590
Δ_{ref}		2%	0%	1%	3%
Wasserbedarf [%]	26.1	28.4	28.7	26.8	27.6
Δ_{ref}		9%	10%	3%	6%

Tabelle 6 Polymere A als Mahlhilfsmittel. * bezogen auf Klinker.

Vergleich MahlhilfsmittelKlinker: *K-1* mit Sulfatträger

Bezeichnung	<i>Ref.1-3</i>	<i>Ref.2-3</i>	<i>Ref.3-3</i>	<i>1-3</i>	<i>2-3</i>	<i>3-3</i>
Mahlhilfsmittel	-	<i>TEA</i>	<i>TIPA</i>	<i>A-1</i>	<i>A-2</i>	<i>A-3</i>
Konzentration[Gew.-%]*		0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
Wasserbedarf [%]	26.7	29.7	29.8	26.4	24.8	25.6
Δ_{ref}		+11%	+12%	-1%	-7%	-4%
Ausbreitmass [cm]	16.4	16.4	16	18.4	19.8	18.5
Δ_{ref}		-0%	-2%	+12%	+21%	+13%
Luftporengehalt [%]	3.0	3.4	3.6	3.0	3.1	3.2
Δ_{ref}		+13%	+20%	0 %	+3%	+7%
Mahldauer ₄₅₀₀ [min]	100	85	85	87	92	90
Δ_{ref}		-15%	-15%	-13%	-8%	-10%

Tabelle 7 Polymere **A** als Mahlhilfsmittel. * bezogen auf Klinker.

Polymere A / Alkanolamin-Mischungen als Mahlhilfsmittel (ZAMH)Klinker: **K-1** mit Sulfatträger

Mahlhilfsmittel		A-1 / TEA				A-1 / TIPA			
Bezeichnung	Ref.1-4	5-4a	5-4b	5-4c	5-4d	6-4a	6-4b	6-4c	6-4d
A-1 [Gew.-%]*	-	0.08	0.0536	0.0264		0.008	0.0536	0.0264	
TEA [Gew.-%]*	-		0.0264	0.0536	0.08				
TIPA [Gew.-%]*	-						0.0264	0.0536	0.08
A-1/Trialkanolamin		3/0	2/1	1/2	0/3	3/0	2/1	1/2	0/3
Wasserbedarf [%]	26.7	26.4	28.0	28.4	29.7	26.4	28.0	28.2	29.8
Δ_{ref}		-1%	5%	6%	11%	-1%	5%	6%	12%
Ausbreitmass [cm]	16.4	18.4	16.8	16.9	16.4	18.4	17.2	17.1	16
Δ_{ref}		12%	2%	3%	0%	12%	5%	4%	-2%
Luftporengehalt [%]	3	3	3.3	3.3	3.4	3	3.6	3.5	3.6
Δ_{ref}		0%	10%	10%	13%	0%	20%	17%	20%
Mahldauer ₄₅₀₀ [min]	100	87	84	85	85	87	86	87	85
Δ_{ref}		-13%	-16%	-15%	-15%	-13%	-14%	-13%	-15%
Siebrückstand >32 μm [%]	20.83	20.28	15.14	10.87	10.74	20.28	13.53	12.16	9.3
Δ_{ref}		-3%	-27%	-48%	-48%	-3%	-35%	-42%	-55%
Druckfestigkeit [N/mm ²]									
nach 24 h	16.1	14	17	19.7	18.7	14	17.8	18.9	18.4
Δ_{ref}		-13%	6%	22%	16%	-13%	11%	17%	14%
nach 2d	27	23.1	26.1	30.3	30.1	23.1	27.7		32.2
Δ_{ref}		-14%	-3%	12%	11%	-14%	3%		19%
nach 7d	38.2	32.3	36.9	39.6	39	32.3	39.7	38.9	39
Δ_{ref}		-15%	-3%	4%	2%	-15%	4%	2%	2%

Tabelle 8 Polymer A/Alkanolamine-Mischungen als Mahlhilfsmittel.
*bezogen auf Klinker.

Polymere A / Alkanolamin-Mischungen als Mahlhilfsmittel (ZAMH)Klinker: **K-2** mit Sulfatträger

Bezeichnung	Ref. 1-5	Ref. 4-5	1-5	7-5	8-5
Mahlhilfsmittel	-	DEG / TEA	A-1	A-1 / TEA	A-1 / TIPA
DEG [Gew.-%]*		0.07			
TEA [Gew.-%]*		0.002		0.0085	
TIPA [Gew.-%]*					0.0085
A-1 [Gew.-%]*			0.032	0.024	0.024
Wasserbedarf [%]	25.2	26.2	24.4	26	25.1
Δ_{ref}		4%	-3%	3%	0%
Ausbreitmass [cm]	19.3	18	20	19.5	19.8
Δ_{ref}		-7%	4%	1%	3%
Luftporen-Gehalt [%]	2.8	2.9	2.7	2.8	2.8
Δ_{ref}		4%	-4%	0%	0%
Druckfestigkeiten [N/mm ²]					
nach 2d	24.8	25.1	22.1	24.5	25
Δ_{ref}		1%	-11%	-1%	1%
nach 28d	53.2	53.1	53.7	52.6	54.2
Δ_{ref}		0%	1%	-1%	2%

Tabelle 9 Polymer A/Alkanolamine-Mischungen als Mahlhilfsmittel.
*bezogen auf Klinker.

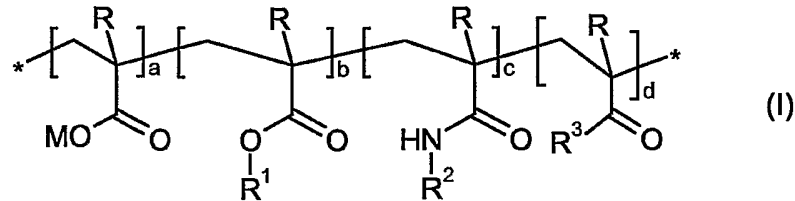
Polymere A/Alkanolamin/Alkylenglykol-Mischungen als Mahlhilfsmittel (ZAMH)Klinker: **K-1** mit Sulfatträger

	Ref.1-6	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5	11-6
Mahlhilfsmittel	-	A-11	A-11/ DEG	A-11/ TIPA	A-11/ DEG/TIPA	A-11/ TEA	A-11/ DEG/TEA
A-11 [Gew.-%]*		0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
DEG [Gew.-%]*			0.04		0.02		0.02
TIPA [Gew.-%]*				0.04	0.02		
TEA [Gew.-%]*						0.04	0.02
Wasserbedarf [%]	26.7	26.4	27.1	28.2	27.9	28.2	27.8
Δ_{ref}		-1%	1%	6%	4%	6%	4%
Ausbreitmass [cm]	16.8	19.3	18.7	18.0	18.4	18.4	18.9
Δ_{ref}		15%	11%	7%	10%	10%	13%
Luftporengehalt[%]	3.1	3.2	3.3	3.4	3.2	3.1	3.1
Δ_{ref}		3%	6%	10%	3%	0%	0%
Siebrückstand ₄₀₀₀ >32 μm [%]	30.80	24.90	24.62	20.04	23.25	19.74	17.07
Δ_{ref}		-19%	-20%	-35%	-25%	-36%	-45%
Druckfestigkeiten [N/mm ²]							
nach 24 h	11.0	9.6	9.8	11.0	11.6	13.4	13.5
Δ_{ref}		-13%	-11%	0%	5%	22%	23%
nach 2d	19.8	18.9	18.7	21.1	21.9	21.9	23.1
Δ_{ref}		-5%	-6%	7%	11%	11%	17%
nach 7d	28.4	28.3	30.3	31.8	33.4	32.4	32.5
Δ_{ref}		0%	7%	12%	18%	14%	14%
nach 28 d	42.5	41.7	43.3	43.9	45.5	46.2	47.6
Δ_{ref}		-2%	2%	3%	7%	9%	12%

Tabelle 10 Polymer A/Alkanolamin/Alkylenglykol-Mischungen als Mahlhilfsmittel.
*bezogen auf Klinker

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer A der Formel (I) als Zementmahlhilfsmittel



wobei

- 5 M = unabhängig voneinander H⁺, Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion oder organische Ammoniumgruppe darstellt,
- R = jedes R unabhängig von den anderen Wasserstoff oder Methyl ist,
- R¹ und R² = unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl oder -[AO]_n-R⁴ darstellen,
- 10 wobei A = C₂- bis C₄-Alkylen, R⁴ = C₁- bis C₂₀ -Alkyl, Cyclohexyl oder Alkylaryl darstellt; und n = 2 – 250,
- R³ = -NH₂, -NR⁵R⁶, -OR⁷NR⁸R⁹,
- 15 wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander :
- H oder eine C₁- bis C₂₀- Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe ist;
 - oder
 - eine Hydroxyalkylgruppe ist,
 - 20 oder eine
 - Acetoxyethyl- (CH₃-CO-O-CH₂-CH₂-) oder eine
 - Hydroxy-isopropyl- (HO-CH(CH₃)-CH₂-) oder eine
 - Acetoxyisopropylgruppe (CH₃-CO-O-CH(CH₃)-CH₂-) ist,
 - oder R⁵ und R⁶ zusammen einen Ring bilden,
 - 25 von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufzubauen,
 - wobei R⁷ eine C₂-C₄- Alkylengruppe ist,

und R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander eine C₁- bis C₂₀- Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl-, Aryl- oder eine Hydroxyalkylgruppe ist, und wobei a, b, c und d Molverhältnisse darstellen und

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

5 und a + b + c + d = 1 ist.

2. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n = 8 – 200, besonders bevorzugt n = 11 - 150 ist.

10

3. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

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

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

15

4. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass c+d > 0 ist.

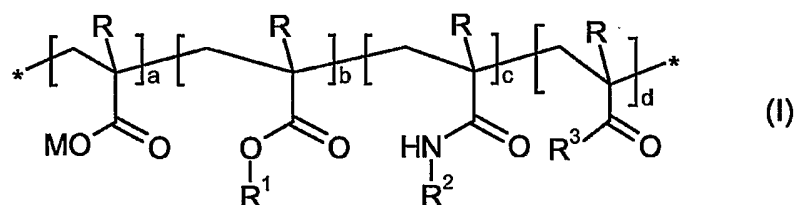
5. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polymeren A der Formel (I) 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung beträgt.

20

- 25 6. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Dispersion ist.

- 30 7. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Lösung ist.

8. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der
einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die wässrige Zusammensetzung weitere Mahlhilfsmittel enthält oder dass
die wässrige Zusammensetzung zusammen mit weiteren Mahlhilfsmittel
5 kombiniert wird.
9. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Mahlhilfsmittel ausgewählt ist
aus der Gruppe umfassend Glykole, organische Amine und
10 Ammoniumsalze von organische Amine mit Carbonsäuren
10. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass das organische Amin ein Trialkanolamin,
insbesondere Triisopropanolamin oder Triethanolamin, ist.
- 15
11. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der
einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die wässrige Zusammensetzung dem Klinker zudosiert wird, dass das
Polymer **A** der Formel (I) zu 0.001 - 1.5 Gew.-%, insbesondere zwischen
20 0.005 und 0.2 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 Gew.-%,
bezogen auf den zu mahlenden Klinker beträgt.
12. Verfahren zur Herstellung von Zement, dadurch gekennzeichnet, dass
dem Klinker vor dem Mahlen eine wässrige Zusammensetzung
25 umfassend mindestens ein Polymer **A** der Formel (I) zugegeben wird und
anschliessend zum Zement gemahlen wird



wobei

M = unabhängig voneinander H^+ , Alkalimetallion, Erdalkalimetallion, zwei- oder dreiwertiges Metallion, Ammoniumion oder organische Ammoniumgruppe darstellt,

R = jedes R unabhängig von den anderen Wasserstoff oder Methyl ist,

5 R^1 und R^2 = unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl oder $-[AO]_n-R^4$ darstellen,

wobei A = C_2 - bis C_4 -Alkylen, R^4 = C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cyclohexyl oder Alkylaryl darstellt;

und $n = 2 - 250$,

10 R^3 = $-NH_2$, $-NR^5R^6$, $-OR^7NR^8R^9$,

wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylaryl- oder Arylgruppe ist;

oder

eine Hydroxyalkylgruppe ist,

15 oder eine

Acetoxyethyl- ($CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-$) oder eine

Hydroxy-isopropyl- ($HO-CH(CH_3)-CH_2-$) oder eine

Acetoxyisopropylgruppe ($CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-$) ist ,

oder R^5 und R^6 zusammen einen Ring bilden,

20 von dem der Stickstoff ein Teil ist, um einen Morpholin- oder Imidazolinring aufbauen,

wobei R^7 eine C_2 - C_4 - Alkylengruppe ist,

und R^8 und R^9 unabhängig voneinander eine C_1 - bis C_{20} - Alkyl-,

Cycloalkyl-, Alkylaryl-, Aryl- oder eine Hydroxyalkylgruppe ist,

25 und wobei a, b, c und d Molverhältnisse darstellen und

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

und $a + b + c + d = 1$ ist.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/052883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B24/26 B02C23/06		
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) IPC 7 C04B B02C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 260 535 A (BASF AG) 27 November 2002 (2002-11-27) paragraphs '0002!', '0008!', '0011!', '0015!', '0057!' - '0061!'	1-3,5-12
X	EP 1 260 536 A (BASF AG) 27 November 2002 (2002-11-27) paragraphs '0002!', '0012!', '0015!', '0055!' - '0060!'	1-3,5-12
X	EP 1 061 089 A (SIKA AG) 20 December 2000 (2000-12-20) cited in the application paragraphs '0009!', '0010!', '0018!' - '0022!', '0030!'	1-7,11, 12
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">14 September 2005</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">23/09/2005</p>	
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 <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Gattinger, I</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052883

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 138 697 A (SIKA AG) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application paragraphs '0015!, '0023!, '0048! - '0062!	1-7,11, 12
X	EP 0 610 699 A (CHEMIE LINZ GMBH ; HOLDERCHEM HOLDING AG (CH)) 17 August 1994 (1994-08-17) page 3, line 27 - page 5, line 9 page 8, lines 5-30 example 1	1-3,5-8, 11,12
A	WO 97/06116 A (GRACE W R & CO) 20 February 1997 (1997-02-20) page 6, lines 11-21	8-10
A	WO 01/19523 A (GRACE W R & CO) 22 March 2001 (2001-03-22) page 5, line 21 - page 6, line 25	8-10
A	DE 196 54 160 A (SANDOZ AG) 7 August 1997 (1997-08-07) the whole document	1,11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/052883

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1260535	A	27-11-2002	BR 0201893 A	13-04-2004
			DE 10125237 A1	28-11-2002
			JP 2003096147 A	03-04-2003
			US 2002188093 A1	12-12-2002
EP 1260536	A	27-11-2002	BR 0201894 A	22-04-2003
			DE 10125238 A1	28-11-2002
			JP 2003105047 A	09-04-2003
			US 2003013842 A1	16-01-2003
EP 1061089	A	20-12-2000	AT 260940 T	15-03-2004
			DE 69915260 D1	08-04-2004
			DE 69915260 T2	03-03-2005
			DE 1061089 T1	19-07-2001
			DK 1061089 T3	12-07-2004
			ES 2154254 T1	01-04-2001
			GR 2001300004 T1	28-02-2001
			JP 2001011129 A	16-01-2001
			PT 1061089 T	30-07-2004
			US 6387176 B1	14-05-2002
			EP 1138697	A
EP 0610699	A	17-08-1994	AT 399340 B	25-04-1995
			AT 16293 A	15-09-1994
			AU 5480694 A	04-08-1994
			BR 9400401 A	23-08-1994
			CA 2114688 A1	02-08-1994
			CZ 9400204 A3	17-08-1994
			DE 4304109 A1	18-08-1994
			FI 940468 A	02-08-1994
			HU 67873 A2	29-05-1995
			JP 6322041 A	22-11-1994
			NO 940327 A	02-08-1994
			US 5369198 A	29-11-1994
			WO 9706116	A
AU 6490796 A	05-03-1997			
BR 9610104 A	17-02-1999			
CA 2228914 A1	20-02-1997			
CN 1198147 A	04-11-1998			
DE 69610562 D1	09-11-2000			
DE 69610562 T2	31-05-2001			
EP 0843653 A1	27-05-1998			
HK 1015348 A1	11-09-2003			
JP 11510470 T	14-09-1999			
PL 324903 A1	22-06-1998			
US 5977224 A	02-11-1999			
US 5720796 A	24-02-1998			
WO 0119523	A	22-03-2001	AT 284273 T	15-12-2004
			AU 7115500 A	17-04-2001
			BR 0013972 A	07-05-2002
			DE 10084980 T0	07-11-2002
			DE 60016610 D1	13-01-2005
			EP 1218107 A1	03-07-2002
			ES 2232491 T3	01-06-2005
			JP 2003509191 T	11-03-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052883

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0119523	A	US 6213415 B1	10-04-2001
DE 19654160	A	07-08-1997	
		CH 690718 A5	29-12-2000
		FR 2744714 A1	14-08-1997
		GB 2309693 A	06-08-1997
		IT RM970046 A1	31-07-1998
		JP 9328341 A	22-12-1997
		US 6005057 A	21-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052883

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C04B24/26 B02C23/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C04B B02C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 260 535 A (BASF AG) 27. November 2002 (2002-11-27) Absätze '0002!', '0008!', '0011!', '0015!', '0057!' - '0061!' -----	1-3,5-12
X	EP 1 260 536 A (BASF AG) 27. November 2002 (2002-11-27) Absätze '0002!', '0012!', '0015!', '0055!' - '0060!' -----	1-3,5-12
X	EP 1 061 089 A (SIKA AG) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0009!', '0010!', '0018!' - '0022!', '0030!' -----	1-7,11, 12
	-/--	

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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2005

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 Bediensteter

Gattinger, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 138 697 A (SIKA AG) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0015!, '0023!, '0048! - '0062! -----	1-7,11, 12
X	EP 0 610 699 A (CHEMIE LINZ GMBH ; HOLDERCHEM HOLDING AG (CH)) 17. August 1994 (1994-08-17) Seite 3, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 9 Seite 8, Zeilen 5-30 Beispiel 1 -----	1-3,5-8, 11,12
A	WO 97/06116 A (GRACE W R & CO) 20. Februar 1997 (1997-02-20) Seite 6, Zeilen 11-21 -----	8-10
A	WO 01/19523 A (GRACE W R & CO) 22. März 2001 (2001-03-22) Seite 5, Zeile 21 - Seite 6, Zeile 25 -----	8-10
A	DE 196 54 160 A (SANDOZ AG) 7. August 1997 (1997-08-07) das ganze Dokument -----	1,11,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052883

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1260535	A	27-11-2002	BR 0201893 A	13-04-2004
			DE 10125237 A1	28-11-2002
			JP 2003096147 A	03-04-2003
			US 2002188093 A1	12-12-2002
EP 1260536	A	27-11-2002	BR 0201894 A	22-04-2003
			DE 10125238 A1	28-11-2002
			JP 2003105047 A	09-04-2003
			US 2003013842 A1	16-01-2003
EP 1061089	A	20-12-2000	AT 260940 T	15-03-2004
			DE 69915260 D1	08-04-2004
			DE 69915260 T2	03-03-2005
			DE 1061089 T1	19-07-2001
			DK 1061089 T3	12-07-2004
			ES 2154254 T1	01-04-2001
			GR 2001300004 T1	28-02-2001
			JP 2001011129 A	16-01-2001
			PT 1061089 T	30-07-2004
			US 6387176 B1	14-05-2002
			EP 1138697	A
EP 0610699	A	17-08-1994	AT 399340 B	25-04-1995
			AT 16293 A	15-09-1994
			AU 5480694 A	04-08-1994
			BR 9400401 A	23-08-1994
			CA 2114688 A1	02-08-1994
			CZ 9400204 A3	17-08-1994
			DE 4304109 A1	18-08-1994
			FI 940468 A	02-08-1994
			HU 67873 A2	29-05-1995
			JP 6322041 A	22-11-1994
			NO 940327 A	02-08-1994
			US 5369198 A	29-11-1994
			WO 9706116	A
AU 6490796 A	05-03-1997			
BR 9610104 A	17-02-1999			
CA 2228914 A1	20-02-1997			
CN 1198147 A	04-11-1998			
DE 69610562 D1	09-11-2000			
DE 69610562 T2	31-05-2001			
EP 0843653 A1	27-05-1998			
HK 1015348 A1	11-09-2003			
JP 11510470 T	14-09-1999			
PL 324903 A1	22-06-1998			
US 5977224 A	02-11-1999			
US 5720796 A	24-02-1998			
WO 0119523	A	22-03-2001	AT 284273 T	15-12-2004
			AU 7115500 A	17-04-2001
			BR 0013972 A	07-05-2002
			DE 10084980 T0	07-11-2002
			DE 60016610 D1	13-01-2005
			EP 1218107 A1	03-07-2002
			ES 2232491 T3	01-06-2005
			JP 2003509191 T	11-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052883

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0119523	A	US 6213415 B1	10-04-2001
DE 19654160	A	07-08-1997	
		CH 690718 A5	29-12-2000
		FR 2744714 A1	14-08-1997
		GB 2309693 A	06-08-1997
		IT RM970046 A1	31-07-1998
		JP 9328341 A	22-12-1997
		US 6005057 A	21-12-1999