

(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
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/017286 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 40/00 (2006.01) **C04B 24/38** (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01) **C04B 24/26** (2006.01)

(74) Anwälte: **DEY, Michael** usw.; Weickmann & Weickmann,
Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007935

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. August 2006 (10.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 037 777.7 10. August 2005 (10.08.2005) DE

(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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, 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, LV, 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).

(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): **GÄBERLEIN, Peter** [DE/DE]; Bauernfeindstr. 18a, 86159 Augsburg (DE). **SCHINABECK, Michael** [DE/DE]; Hinterbergweg 19, 84518 Garching (DE). **FRIEDRICH, Stefan** [DE/DE]; Hüttweg 38b, 84518 Garching (DE). **HOLLAND, Uwe** [DE/DE]; Federteilstr. 12, 86517 Wehringen (DE). **EBERWEIN, Michael** [DE/DE]; Hinterbergweg 19, 84518 Garching (DE). **WEISS, Patrick** [DE/DE]; Ettaler Str. 12b, 86199 Augsburg (DE). **SCHUBECK, Manfred** [DE/DE]; Dieding 4, 83308 Trostberg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: ADDITIVE WITH APPLICATIONS IN CONSTRUCTION CHEMISTRY

(54) Bezeichnung: ADDITIV FÜR BAUCHEMISCHE ANWENDUNGEN

(57) Abstract: Additives with applications in construction chemistry comprise an organic and/or an inorganic core component (A) with rheology-enhancing properties and a shell component (B) applied to the same by virtue of physical and/or chemical interactions, which acts as a coating. Component (A) should consist of water-soluble and/or swellable and/or adsorbing compounds of a non-cellulosic type which, in the end application, develop viscosity-enhancing properties. The shell component (B) should preferably be a film-forming polymer which can release component (A) in a retarded manner during its application in construction chemistry, for example polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and polyethyleneglycol. Component (B) can comprise multiple layers and include at least one reactive layer. The new additive can be used as an auxiliary agent with a retarded effect in paints, but also for timing the increase in viscosity or the development of rheological properties of construction material systems based on inorganic binders.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Additive für bauchemische Anwendungen, bestehend aus einer organischen und/oder anorganischen Kernkomponente A) mit Rheologie-erhöhenden Eigenschaften und einer auf diese aufgrund physikalischer und/oder chemischer Wechselwirkungen aufgetragenen und als Coating fungierenden Schalen-Komponente B). Bei der Komponente A) sollte es um wasserlösliche und/oder quellbare und/oder adsorbierende Verbindungen vom Nicht-Cellulose-Typ handeln, die in der Endanwendung Viskositäts-erhöhende Eigenschaften entwickeln. Bei der Schalen-Komponente B) sollte es sich vorzugsweise um filmbildendes Polymer handeln, welches in der Lage ist, die Komponente A) während der bauchemischen Anwendung zeitverzögert freizusetzen, wie bspw. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Polyethylenglykol. Die Komponente B) kann mehrschichtig aufgebaut sein und mind. eine Reaktivschicht beinhalten. Verwendung findet das neue Additiv als Zusatzmittel mit zeitlich verzögert einsetzender Wirkung in Farben, aber auch zur zeitlichen Steuerung der Viskositäts-erhöhung oder Rheologieentwicklung in Baustoffsystemen auf Basis anorganischer Bindemittel.

WO 2007/017286 A1

Additiv für bauchemische Anwendungen

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Additiv für bauchemische Anwendungen, bestehend aus einer Kern-Komponente A) und einer auf diese aufgetragenen Schalen-Komponente B).

Moderne, auf anorganischen Bindemitteln aufbauende Baustoffe wie z. B. Fliesenkleber, Putze, Verlaufsmassen, Mauermörtel usw. müssen meist eine organische Vergütung aufweisen, um die an sie gestellten Anforderungen zu erfüllen. Dem Durchschnittsfachmann ist dabei in jedem Fall geläufig, dass die Art und Weise der organischen Modifizierung die wichtigsten Eigenschaften dieser bauchemischen Formulierungen in größerem Umfang beeinflusst als die Auswahl und die Zusammensetzung der anorganischen Grundkomponenten. Beispielhaft seien hierfür Eigenschaften wie das Wasserrückhaltevermögen oder die Standfestigkeit bei Fliesenklebern und Spachtelmassen sowie das generelle rheologische Profil derartiger Baustoffe genannt.

Die beinahe wichtigste Rolle bei derartigen organischen Modifizierungen spielt der so genannte modifizierte Celluloseether, wobei sich unter diesem Begriff eine große Vielfalt an Mehrstoffsystemen zusammenfassen lässt. Durch den Einsatz derartiger Celluloseether können zahlreiche Baustoffeigenschaften dem jeweiligen Anwendungsfall spezifisch angepasst werden.

Im europäischen Patent EP 053 768 B1 wird detailliert die Zusammensetzung der genannten Komponenten und deren Auswirkungen auf die Klebeineigung entsprechender Baustoffsysteme beschrieben. Zum Einsatz kommen dabei Zusatzmittelkombinationen aus wasserlöslichen Celluloseethern und deren Derivaten, Polyacrylamid, Alkali- oder Ammoniumsalze von vernetzten und gegebenenfalls zusätzlich mit Stärke gepfropften Polyacrylaten, welche

üblicherweise als Superabsorbents (SAB) bezeichnet werden; gegebenenfalls sind auch Stärkeether und Zusätze von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen von Kondensationsprodukten der Naphthalinsulfonsäure bzw. Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd oder mit Sulfonsäure-modifizierten Polykondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd geeignet. Die letztgenannten Produkte verbessern insbesondere die Verarbeitbarkeit von wasserhaltigen Baustoffgemischen, indem sie eine verringerte Klebneigung der wasserhaltigen Baustoffgemische bewirken. Gemäß EP 530 768 A1 enthält dieses Mehrkomponentenadditiv die Stärkeether zusammen mit Polyacrylamid als synthetische Polymerverbindung in Abmischung mit wasserlöslichen gemischt substituierten Celluloseethern, die neben Hydroxyethyl-Substituenten 3-Alkoxy-2-Hydroxypropylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkoxy-Gruppe aufweisen. Eine entscheidende Bedeutung für die angestrebten Verbesserungen kommt der Auswahl und dem Einsatz der wasserlöslichen, gemischt substituierten Celluloseether in ihrer Abmischung mit den Stärkeethern und der synthetischen Polymerverbindung zu. Bevorzugt können dabei Celluloseether-Derivate sein, die neben der Hydroxyethyl-Substitution mindestens einen 3-Alkoxy-2-Hydroxypropylrest mit einem geradkettigen Alkoxyrest mit 2 bis 6 C-Atomen aufweisen.

DE 39 135 18 A1 lehrt ebenfalls die Zusammensetzung entsprechender modifizierter Celluloseethersysteme. Insbesondere beschrieben wird der besondere Effekt einer speziellen, gemischt substituierten Celluloseether-Variante, die neben Hydroxyethyl-Substituenten 3-Alkoxy-2-Hydroxypropylreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoxy-Gruppe aufweist und in Kombination mit Stärkeethern und anionischen Polyacrylamiden eingesetzt wird.

Durch US 4,487,764 B1 ist eine besondere Kombination aus den gängigen Celluloseethern mit quellbaren und nicht-flockenden organischen Polymeren geschützt, die in Form vernetzter Polyacrylate, also als Superabsorber, vorliegen und besonders günstige Verarbeitungseigenschaften gewährleisten sollen.

Spezielle viskositätserhöhende Effekte sind auch aus US 5,432,215 B1 bekannt, wobei in diesem Zusammenhang eine Kombination von Celluloseethern und Superabsorbent eingesetzt wird.

Deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften von Putzsystemen in der Maschine beschreibt DE 39 200 25 C2. Hierbei sollen insbesondere Zerstörungen der zunächst aufgebauten Pastenstruktur durch entsprechende Scherungskräfte herabgesetzt werden.

In neuerer Zeit kommen vermehrt Celluloseether-Ersatzstoffe auf Basis besser geeigneter Polysaccharide oder synthetischer und gegebenenfalls wasserquellbarer Sulfogruppen-haltiger Copolymere zum Einsatz. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in DE 198 06 482 A1, DE 100 37 629 A1, WO 2005/035603 und DE 10 2004 032 304.6 beschrieben, wobei sie entweder als vollständiger oder als teilweiser Ersatz der sonst eingesetzten Celluloseether Verwendung finden.

Aus DE 26 12 101 A1 und DE 26 07 757 A1 sind jeweils Zusammensetzungen mit organischen Komponenten zur Beschichtung von Polyacrylamid bekannt. Bei den genannten organischen Komponenten handelt es sich allerdings nicht um Polymere und sie zeigen auch keinerlei Filmbildung. Sie sind allerdings dazu geeignet, eine Klumpenbildung zu vermeiden. Nicht beschrieben sind in diesen Veröffentlichungen Polymere, die auch extremen Scherbedingungen und Rührbedingungen standhalten und eventuell eine verzögerte Wirkung entfalten können.

Ganz allgemein ist festzustellen, dass durch den Einsatz der beschriebenen Additive, qualitativ hochwertige Baustoffe hergestellt werden können, die auch höheren technischen Anforderungen genügen. Der Aufwand, die Verarbeitungseigenschaften entsprechender Baustoffsysteme, die derartige Additive enthalten, weiter zu verbessern, wird allerdings immer größer. Das Hauptaugenmerk ist deshalb auf die Verarbeitung des bereits mit dem Anmachwasser fertig angerührten Baustoffes gerichtet, wobei insbesondere der Kraftaufwand zum Anrühren eines als Trockenmittel verfügbaren Baustoffes eine ebenso wichtige Rolle spielt. Je geringer die notwendige

Energie zum Anrühren eines Baustoffsystems ist, umso geringer fällt auch die Ermüdung des eingesetzten Personals aus und umso geringer ist auch der Verschleiß bzw. die Störanfälligkeit der eingesetzten technischen Anrührsysteme.

Aus der WO 92/20727 sind beschichtete, wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymerpartikel bekannt. Als Beschichtungsmaterial werden kristalline Substanzen wie etwa Natriumsulfat oder Natriumcarbonat verwendet, wobei bevorzugt gesättigte Salzlösungen in Mischern auf Polymerpartikel gesprüht werden. Die so beschichteten Partikel weisen ein verbessertes Dispergiervermögen in wässrigen Lösungen auf; das Auflöseverhalten unter schwierigen Bedingungen ist dabei allerdings nach wie vor unbefriedigend. Außerdem stellen die hohen Beschichtungsmittelanteile einen unerwünschten Gewichtsballast dar.

Ebenfalls ein beschichtetes wasserlösliches Polymer beschreibt DE 103 16 476 A1, wobei die Beschichtung Wasserglas enthält. Derart beschichtete Polymerteilchen sollen ein hervorragendes Dispergier- und Löseverhalten aufweisen, welches insbesondere auch unter erschwerten Auflösebedingungen zum Tragen kommt. Ein Verklumpen der Polymerteilchen in der wässrigen Lösung wird weitgehend unterdrückt.

Im Sinne der Weiterentwicklung des bekannten Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Zusatzmittel zu im weiteren Sinn bauchemischen Systemen, Dispersionen und Farzubereitungen zu entwickeln, wobei insbesondere eine verbesserte Einbringbarkeit dieser Zusatzmittel im Vordergrund stand. Diese neuen Additive sollten vor allem mindestens die bekannt guten Eigenschaften der bauchemischen Systeme gewährleisten, nach Möglichkeit aber den jeweiligen Systemen, denen sie zugesetzt werden, zusätzliche positive Eigenschaften verleihen.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit Hilfe eines Additivs für bauchemische Anwendungen, bestehend aus einer organischen und/oder anorganischen Kern-Komponente A) mit Rheologie-erhöhenden Eigenschaften und einer auf

diese aufgrund physikalischer und/oder chemischer Wechselwirkungen aufgebracht und als Coating fungierenden Schalen-Komponente B).

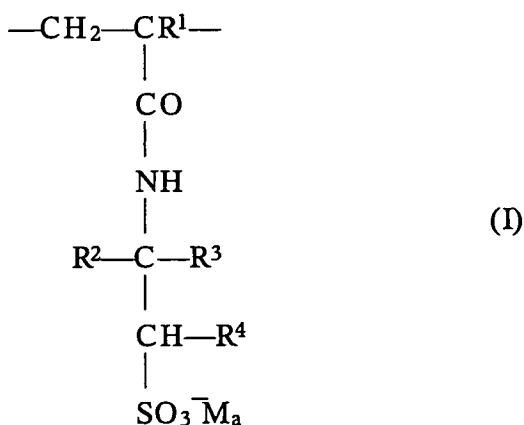
Überraschend hat sich mit diesem erfindungsgemäßen Additiv gezeigt, dass es nicht nur die konkrete Aufgabenstellung erfüllt, indem es die Einrührbarkeit verbessert und insbesondere die Nassmörteleigenschaften positiv beeinflusst, sondern dass im Falle der Anwendung dieser Additive in Verdickersystemen der Zugabezeitpunkt eine positive Rolle spielen kann. So konnte bspw. durch die verzögerte Zugabe des entsprechenden in einer Formulierung als erfindungsgemäßes Additiv eingesetzten Verdickers auf Basis eines anionischen Polyacrylamids die Einrührbarkeit drastisch verbessert werden, wobei gleichzeitig die einzusetzende Menge des Additivs deutlich reduziert werden konnte, ohne dabei die Nassmörteleigenschaften negativ zu beeinflussen. Hinzu kommt, dass die Additive gemäß vorliegender Erfindung aufgrund ihrer unerwarteten Eigenschaften nicht nur in bauchemischen Systemen eingesetzt werden können, die hydraulische Bindemittel enthalten, sondern auch in anderen Systemen, wie bspw. Farben und Lacke, was über das gemäß Aufgabenstellung angedachte Einsatzgebiet eindeutig hinausgeht. Insgesamt konnten die am erfindungsgemäßen Additiv festgestellten positiven Effekte in ihrer Gesamtheit nicht vorhergesehen werden.

Hinsichtlich der erfindungswesentlichen Komponente A) berücksichtigt die vorliegende Erfindung Varianten mit Eigenschaften, die der Fachmann als plastische und/oder dynamische Viskosität, Fließgrenze, Rheopexie und Thixotropie bezeichnet. Als besonders geeignet haben sich wasserlösliche und/oder wasserquellbare und/oder wasserabsorbierbare Verbindungen vom Nicht-Cellulose-Typ als Komponente A) erwiesen, wobei diese in der Endanwendung viskositäterhöhende Eigenschaften aufweisen sollten. Als besonders geeignete Komponenten A) haben sich Verbindungen der Reihe Oligo- und Polysaccharide, vorzugsweise Stärkeether, Welan Gum, Diutan Gum, Xanthan, Chitosan oder Guar-Derivate und/oder Sulfogruppen-haltige Copolymere und/oder Copolymere auf Basis Acrylamid und/oder andere Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildende Substanzen erwiesen, die auch in jeglicher beliebigen Mischung eingesetzt werden können. Selbstverständlich kommen auch deren Derivate in Frage, wie sie durch physikalische und/oder

chemische Verfahren, wie z. B. Veretherungs- und Veresterungsverfahren, zugänglich sind. Um typische chemische Derivate handelt es sich bei den Vertretern vom Carboxyl-, Carboxyalkyl- und Hydroxyalkyl-Typ. Synthetische, wasserlösliche Polymere können gemäß vorliegender Erfindung aus wasserlöslichen und ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sein, mit denen nicht-ionische, kationische, anionische oder amphotere Polymere gebildet werden.

Bei den eben erwähnten Sulfogruppen-haltigen Copolymeren sollte es sich um Vertreter handeln, die aus bis zu 4 Baugruppen gemäß den Co- und Terpolymeren entsprechend DE 100 37 629 A1, DE 198 06 482 A1, WO 2005/035603 und DE 10 2004 032 304.6 (noch unveröffentlicht) bestehen. Die Offenbarung dieser vier Dokumente ist substantieller Bestandteil dieser Anmeldung. Insbesondere geeignet sind wasserlösliche Sulfogruppen-haltige Copolymere, die aus mindestens drei Baugruppen a), b), c) und/oder d) bestehen.

Die erste Baugruppe stellt üblicherweise ein sulfogruppenhaltiges substituiertes Acryl- oder Methacrylderivat der Formel (I) dar:



mit

R^1 = Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest und

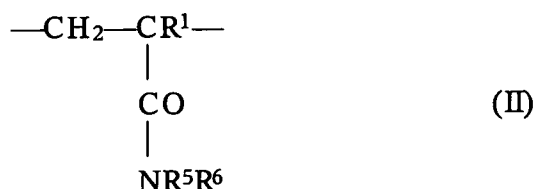
M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium bzw. ein organischer Aminrest sowie

a = $\frac{1}{2}$ oder 1.

Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁- bis C₂₀-Alkylaminen, C₁- bis C₂₀-Alkanolaminen, C₅- bis C₈-Cycloalkylaminen und C₆- bis C₁₄-Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methyamin, Dimethyamin, Trimethyamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin sowie Diphenylamin in der protonierten Ammoniumform.

Die Baugruppe a) von A) leitet sich ab von Monomeren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure, 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure. Besonders bevorzugt ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel (II):



worin

R¹ die oben genannte Bedeutung besitzt.
 R⁵ und R⁶ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen.

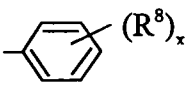
Als Monomere, welche die Struktur (II) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-tertiär Butylacrylamid usw.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel (III)



worin

Y = $-\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7$, $-(\text{CH}_2)_q\text{---O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7$

R⁷ = 

sowie ungesättigter oder gesättigter, linearer oder verzweigter aliphatischer Alkylrest mit 10 bis 40 C-Atomen

R⁸ = H, C₁- bis C₆-Alkyl-, Arylalkylgruppe mit C₁- bis C₁₂-Alkyl- und C₆- bis C₁₄-Arylrest

n = 2 bis 4

p = 0 bis 200

q = 0 bis 20

x = 0 bis 3 darstellen sowie

R¹ die oben genannte Bedeutung besitzt.

Bevorzugte Monomere, welche die Struktur (III) bilden, sind Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-methacrylat, Behenylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Stearylpolyethylenglykol-1100-methacrylat, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-acrylat, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-monovinylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Stearylpolyethylenglykol-1100-monovinylether, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Behenylpolyethylenglykol-1100-vinyloxy-butylether, Tristyrylphenol-polyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Behenylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, Stearylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether usw.

Die vierte Baugruppe d) entspricht der Formel (IV)



wobei

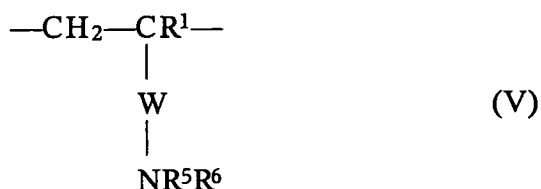
$Z = -(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p-\text{R}^9$
 $\text{R}^9 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl darstellen sowie}$
 $\text{R}^1, n, p \text{ und } q \text{ die oben genannte Bedeutung besitzen.}$

Bevorzugte Monomere, welche die Struktur (IV) bilden, sind Allylpolyethylenglykol-(350 bis 2000), Methylpolyethylenglykol-(350 bis 2000)-monovinylether, Polyethylenglykol-(500 bis 5000)-vinyloxy-butylether, Polyethylenglykol-block-propylenglykol-(500 bis 5000)-vinyloxy-butylether, Methylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether, usw.

Es ist als bevorzugt anzusehen, dass die Komponente A) in Form eines Copolymers aus 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe a), 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe b), 0,01 bis 10 Mol-% der Baugruppe c) und/oder 0,1 bis 30 Mol-% der Baugruppe d) besteht. Vorzugsweise verwendete Copolymere enthalten 30 bis 80 Mol-% a), 5 bis 50 Mol-% b) 0,1 bis 5 Mol-% c) und/oder 0,2 bis 15 Mol-% d).

Im Weiteren werden die Copolymere aus den Baugruppen a), b) und c) als Typ A bezeichnet, Copolymere aus den Baugruppen a), b), c) und d) als Typ B und Copolymere aus den Baugruppen a), b) und d) als Typ C.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, dass die erfindungsgemäßen Copolymere des Typs B und C noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summen der Baugruppen a), b), c) und d), noch eine weitere Baugruppe e) der Formel (V) enthalten.



worin

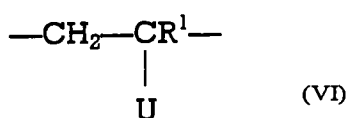
$\text{W} = -\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_m\text{---}, -\text{CO-NR}^2\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$

$m = 1 \text{ bis } 6 \text{ darstellen und}$

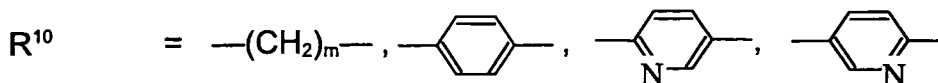
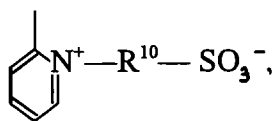
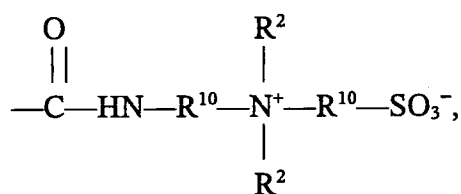
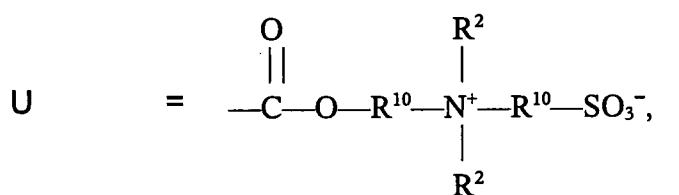
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5 \text{ und } \text{R}^6 \text{ die oben genannte Bedeutung besitzen.}$

Als Monomere, welche die Struktur (V) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: [3-(Methacryloylamino)-propyl]-dimethylamin, [3-(Acryloylamino)-propyl]-dimethylamin, [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-dimethylamin, [2-(Acryloyl-oxy)-ethyl]-dimethylamin, [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-diethylamin, [2-(Acryloyl-oxy)-ethyl]-diethylamin usw.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin noch möglich, dass in der copolymeren Komponente A) bis zu 50 % der Baugruppe a) durch ein sulfonsäurehaltiges Betainmonomer der Formel (VI) ersetzt werden.



worin



darstellen sowie

R^1 , R^2 und m die oben genannte Bedeutung besitzen.

Als Monomere, welche die Struktur (VI) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: N-(3-Sulfopropyl)-N-methacryloxyethyl-N'-N-

dimethyl-ammonium-betain, N-(3-Sulfopropyl)-N-methacrylamidopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betain und 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinyl-pyridinium-betain. Obwohl diese Monomere auch eine kationische Baugruppe enthalten, wirkt sich dies nicht negativ auf die jeweilige bauchemische Anwendung aus.

Gegebenenfalls können die Copolymere zusätzlich durch den Einbau von kleinen Mengen Vernetzer eine leicht verzweigte oder vernetzte Struktur erhalten. Beispiele für solche Vernetzer-Komponenten sind Triallylamin, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid, N,N'-Methylenbisacrylamid, Triethylenglykolbismethacrylat, Triethylenglykolbisacrylat, Polyethylenglykol(400)-bismethacrylat und Polyethylenglykol(400)-bisacrylat. Diese Verbindungen dürfen nur in solchen Mengen eingesetzt werden, dass immer noch wasserlösliche Copolymere erhalten werden. Generell wird die Konzentration selten über 0,1 Mol-%, bezogen auf die Summen der Baugruppen a), b), c), d), e) und f), liegen; ein Fachmann kann jedoch leicht die maximal einsetzbare Menge Vernetzer-Komponente bestimmen.

Die Herstellung der beschriebenen Copolymere erfolgt in an sich bekannter Weise durch Verknüpfung der die Strukturen a) bis d) bildenden Monomere durch radikalische, ionische oder komplex koordinative Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um wasserlösliche Copolymere handelt, ist die Polymerisation in wässriger Phase, die Polymerisation in umgekehrter Emulsion bzw. die Polymerisation in inverser Suspension bevorzugt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen erfolgt die Umsetzung als Gelpolymerisation in wässriger Phase.

Falls als Komponente A) im erfindungsgemäßen Additiv unter anderem Polyacrylamide enthalten sind, sollten diese vorzugsweise nicht-ionische, anionische, kationische oder amphotere Eigenschaften aufweisen, wobei es sich besonders bevorzugt um ein Homo- und/oder Copolymer von Acrylamid mit den Monomeren Acrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, quarterniertes Dimethylaminopropyl, Acrylamid oder quarterniertes Dimethylaminoethylacrylat handeln sollte. Unter einem Polyacrylamid soll vor

allem ein wasserlösliches Homo- oder Copolymer verstanden werden, dass als einen Monomerbestandteil Acrylamid enthält. Als anionische Comonomere kommen neben den bereits genannten Monomereinheiten, aber auch Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itakonsäure in Frage. Alle diese aufgeführten Säuren können als freie Säuren, als Salze oder als deren Mischungen polymerisiert werden. Als nicht-ionische Comonomere für die Polyacrylamide können völlig oder auch begrenzt wasserlösliche Monomere eingesetzt werden, wie sie bspw. (Meth-)Acrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin, Vinylacetat, Methacrylamid, Hydroxygruppen-haltige Ester, polymerisationsfähige Säuren, Dihydroxyethyl- und -propylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Aminogruppen-haltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren, wie z. B. Dialkylaminoester oder Amide, wie z. B. Dimethylaminopropylacrylamid, verwendet werden.

Für kationische Polyacrylamide eignen sich bspw. Comonomere in Form kationisierter Ester der (Meth-)Acrylsäure, kationisierte Amide der (Meth-)Acrylsäure sowie kationisierte N-Alkylmono- und Diamide mit C₁₋₆-Alkylresten.

Im Falle der Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildenden Substanzen als Komponente A), schlägt die vorliegende Erfindung vorzugsweise kationische und/oder anionische Ladungen enthaltende Polyelektrolyte auf Basis Acrylsäure oder Acrylamid-Derivate oder anderen ethylenisch ungesättigter Monomerbausteine vor.

Als besonders geeignet haben sich Additive erwiesen, die die Komponente A) in vernetzter oder zumindest teilvernetzter Form enthalten.

Für bestimmte Anwendungsfälle kann das erfindungsgemäße Additiv als dann anorganische Komponente A) einen Vertreter der Reihe Borax, Aluminiumsulfat oder Zeolithe enthalten.

Insgesamt ist die Komponente A) lediglich hinsichtlich ihrer erfindungswesentlichen Eigenschaft, nämlich der Rheologieerhöhung,

beschränkt. Generell kommen aber sämtliche organischen und/oder anorganischen Verbindungen als Komponente A) in Frage, wobei auch die Partikelgröße keiner wesentlichen Einschränkung unterworfen ist. Dennoch berücksichtigt die vorliegende Erfindung eine bevorzugte Variante, bei der die Komponente A) ein mittleres Kornspektrum $\leq 500 \mu\text{m}$ und vorzugsweise $< 250 \mu\text{m}$ aufweist. Innerhalb der vorgeschlagenen Kornspektren kann die Verteilung der Partikelgrößen homogen oder heterogen sein; d.h., dem jeweiligen Anwendungsfall entsprechend hauptsächlich größere Partikel oder kleinere Partikel umfasst, die sich auch den jeweiligen Extremata annähern können und/oder ausschließlich diese abdecken können.

Bei der Komponente B) des Additivs, die als Coating oder Schale fungiert, sollte es sich gemäß der Erfindung vorzugsweise um ein filmbildendes Polymer handeln, welches die Komponente A) zunächst vollständig umgibt und während der bauchemischen Anwendung zeitverzögert freisetzt. Hierfür kommen insbesondere Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyethylenglykole mit einer oder zwei hydrophoben Endgruppen, modifizierte Polypropylenglykole, Copolymere aus Polyethylen und Polypropylenglykol, Polyvinylpyrrolidin, Polyvinylidenchlorid, Alginate, Cellulose-Derivate, Stärke-Derivate, Gelatine, Wachse, aber auch beliebige Mischungen aus den genannten Vertretern in Frage.

Grundsätzlich sollte es sich bei der Schalenkomponente B) um eine Verbindung handeln, die in der Lage ist, aufgrund physikalischer und/oder chemischer Wechselwirkungen auf der Kern-Komponente A) aufgebracht zu werden, wobei sie chemische und/oder physikalische und vorzugsweise reversible Vernetzungen ausbildet. Dialdehyde, wie z. B. Glyoxal, Diisocyanate, Diole, Carbonsäuren und deren Derivate und beliebige Mischungen werden als besonders bevorzugt angesehen.

Die Reihe der bevorzugt genannten Vertreter der Komponente B) kann unter Beachtung der geforderten Eigenschaften beliebig verlängert werden. Als geeignete Verbindungen kommen Vertreter in Frage, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten und welche in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im Wesentlichen den Säuregruppen oder

Hydroxylgruppen der Komponente A) zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden oben bereits genannt:

Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- oder Aziridinogruppen. Solche typische Vertreter sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether, Polyaziridinverbindungen, 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepipfluorhydrin, Polyisocyanate, Alkylencarbonate, Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin. Schließlich kommen auch noch polyquaternäre Amine, wie z. B. Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat in Frage, die ggf. auch mit Methylchlorid quaterniert sein können.

Schließlich sind als geeignete Komponente B) auch multifunktionelle Basen geeignet, die ebenfalls in der Lage sein müssen, ionische Vernetzungen auszubilden, wofür Polyamine oder deren quaternierte Salze besonders geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung sieht hinsichtlich der Komponente B) als weitere Variante vor, dass diese zusätzliche Prozessadditive enthält, die vorzugsweise aus der Reihe Weichmacher, wie z. B. Phthalate und Polyethylenglykole, Antibackmittel, wie z. B. Triethylcitrat, Polysorbat 80, Stearinsäure, Natriumlaurylsulfat, Talkum oder Entschäumer, stammen.

Als weitere Variante hinsichtlich der Komponente B) berücksichtigt die Erfindung, dass diese mehrschichtig aufgebaut sein kann, wobei sie vorzugsweise mindestens eine Reaktivschicht beinhaltet. Unter "Reaktivschicht" wird definitionsgemäß verstanden, dass die Komponente

meist im Rahmen eines Polymerisationsvorganges mit der Komponente A) direkt wechselwirkt. Dies bedeutet, dass im Falle eines zweischichtigen Aufbaus sowohl die der Komponente A) zugewandte Schicht, als auch die äußerste Schicht als Reaktivschichten vorgelegen haben können und mit der Komponente A) reagiert haben. Es sind aber auch alle weiteren Varianten denkbar, bei denen bspw. nur die innerste Schicht eine Reaktivschicht darstellt und bspw. mit der Komponente A) wechselgewirkt hat oder aber nur die äußerste Schicht. Schließlich können bei einem Aufbau der Komponente B) aus mind. drei Schichten weder die innerste noch die äußerste Schicht eine Reaktivschicht darstellen und sich die Reaktivität auf Schichten beschränken, die zwischen der innersten und der äußersten Schicht angeordnet sind. In diesem Falle handelt es sich vornehmlich um Schichten, die ihre jeweilige Reaktivität verzögert entfaltet haben; nämlich erst dann, wenn die ihnen nach außen aufgelagerten Schichten durch Abrasions- und/oder Lösungsvorgänge vom Additiv abgetrennt worden sind. Generell ist anzumerken, dass unter Beteiligung mindestens einer Reaktivschicht die Komponente B) mit der Komponente A) reagiert oder aber auch weitere Komponenten mit der bereits auf die Komponente A) aufgebrachten Komponente B). Auf diese Weise kann die erfindungswesentliche Eigenschaft des vorliegenden Additivs, nämlich seine Rheologie-erhöhende Wirkung, gezielt auf das jeweilige Einsatzmedium und das gewünschte Freisetzungsprofil der Kernschicht A) durch Auswahl geeigneter Schalen-Komponenten gezielt vorgegeben und gesteuert werden.

Vom eben Dargelegten ist auch eine Additivvariation mitumfasst, bei der die Komponente B) mit Hilfe einer Komponente C) auf die Komponente A) aufgebracht wurde. In diesem Fall hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Komponente C) in flüssiger Form oder als physikalische Mischung zu einer chemischen Vernetzung der Komponente B) auf der Komponente A) führt. Besonders geeignete Vertreter der Komponente C) sind Dialdehyde wie Glyoxal, Diisocyanate, Diole, Dicarbonsäuren und deren Derivate und beliebige Mischungen. Prinzipiell kommen aber alle Verbindungstypen als geeignete Komponente C) in Frage, die auch als Komponente B) eingesetzt werden können.

Unter praktischen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung der sehr breiten Anwendungsmöglichkeiten sollte das erfindungsgemäße Additiv keine zu großen Partikelgrößen aufweisen. Aus diesem Grund sieht die vorliegende Erfindung ein mittleres Kornspektrum für das Additiv bestehend aus den Komponenten A) und B) vor, welches $\leq 2\ 000\ \mu\text{m}$ und bevorzugt $\leq 1\ 000\ \mu\text{m}$ beträgt.

Neben dem Additiv selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch die Verwendung dieses Additivs, insbesondere als Zusatzmittel mit zeitlich verzögert einsetzender Wirkung. Die zeitliche Verzögerung wird vor allem durch die Komponente B), also die Schalen-Komponente, bewirkt, die wie bereits dargelegt, aus einer unterschiedlichen Anzahl von Schichten und insbesondere Reaktivschichten aufgebaut sein kann. In diesem Zusammenhang kommt für das erfindungsgemäße Additiv insbesondere eine Verwendung in Farben und hier vor allen Dingen in Dispersionsfarben und Tinten, in Lacken, in Pigmentzubereitungen und Pigmentkonzentraten in Frage, was von der vorliegenden Erfindung ebenfalls umfasst ist.

Im Zusammenhang mit der zeitlichen Verzögerung steht auch eine besondere Verwendungsvariante, bei der die Viskositätserhöhung und/oder Rheologieentfaltung in gefüllten wässrigen Systemen zeitlich gesteuert wird. Dies geschieht vorzugsweise in Kombination mit Celluloseethern und/oder Celluloseether-Ersatzstoffen. Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei diesen Celluloseether-Ersatzstoffen um Vertreter der Reihe Oligo- und Polysaccharide, vorzugsweise Stärkeether, Welan Gum, Diutan Gum, Xanthan, Chitosan oder Guar-Derivate und/oder Sulfogruppen-haltige Copolymere und/oder Copolymere auf Basis Acrylamid und/oder andere Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildende Substanzen, wie sie bereits weiter oben hinsichtlich der Komponente A) ausführlich beschrieben worden sind.

Vorzugsweise handelt es sich bei den gefüllten wässrigen Systemen um Baustoffsysteme auf Basis anorganischer und insbesondere mineralischer Bindemittel und besonders bevorzugt um Zement, Gips, Kalk, Anhydrit oder sonstige auf Calciumsulfat basierende Bindemittel.

Fliesenkleber, Putze, Setting Compounds, Fugenmassen, Mauermörtel, Reparaturmörtel und Fugenmörtel sind besonders geeignete Vertreter derartiger Baustoffsysteme, die gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise zum maschinellen Anrühren und/oder zur maschinellen Applikation geeignet sind und dabei insbesondere stark standfest vergütete und/oder verdickte Trockenmörtel, wie z. B. Putze oder Fliesenkleber, darstellen.

Insgesamt ermöglichen die erfindungsgemäßen Additive für bauchemische Anwendungen aufgrund ihrer zeitlich steuerbaren Rheologie-erhöhenden Eigenschaften gegenüber dem bisher bekannten Stand der Technik deutliche Verbesserungen, was nicht zuletzt auf die gegenüber dem Stand der Technik unterschiedlichen Verbindungen beruht, die als Komponente A) bzw. als Komponente B) im Additiv enthalten sind.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die mit dem vorgeschlagenen Additiv verbundenen Vorteile.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines mit Polyvinylalkohol gecoateten Polyacrylamids

In einem Wirbelschichtgranulator der Fa. Glatt Ingenieurtechnik GmbH wurden 300 g eines kommerziell erhältlichen anionischen Polyacrylamids mit einer Ladung von 20 bis 50 % vorgelegt. Das Material wurde durch einen auf 65 °C erwärmten Zuluftstrom (70 m³/h) in der Wirbelschicht erwärmt. Als Schichttemperatur resultierten 55 °C. Mit der Dosierrate von ca. 3,2 g/min wurden 300 g Mowiol 10 bis 98 (Polyvinylalkohol 10; %ige Lösung) über eine Zweistoffdüse der Firma Schlick auf das Granulat gecoated. Die Mengen des Coatingmaterials wurden variiert und in Gewichtsprozent Coatingmaterial, bezogen auf das kommerziell erhältliche anionische Polyacrylamid mit einer Ladung von 20 bis 50 %, angegeben. Es wurden gecoatete Proben mit 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, und 10 % Mowiol hergestellt.

Beispiel 2

Herstellung eines mit Polyvinylacetat gecoateten Polyacrylamids

Es wurden 100 g Polyvinylacetat (PVAc) mittlerer Kettenlänge (Aldrich) in 2 l Azeton gelöst. 100 g dieser 5 %igen PVAc Lösung wurden gemeinsam mit 50 g eines fein aufgemahlenen kommerziell erhältlichen anionischen Polyacrylamid mit einer Ladung von 20 bis 50 % der Firma SNF (UK) Ltd. in einem 250 ml Rundkolben gegeben und gut durchmischt. Mittels eines Rotationsverdampfers wurde bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 50 °C und unter leichtem Vakuum das Lösemittel bis zur Trockene abgedampft. Das erhaltene Pulver wurde im Mörser vorsichtig zerkleinert und anwendungstechnisch ausgeprüft.

Beispiel 3**Herstellung eines mit Glyoxal oberflächenvernetzten Polyacrylamids**

In einem Wirbelschichtgranulator wurden 300 g eines anionischen Polyacrylamids mit einer Ladung von 20 bis 50 % vorgelegt und durch einen auf 80 °C erwärmten Zuluftstrom (70 m³/h) in der Wirbelschicht erwärmt. Als Schichttemperatur resultierten 70 °C. Mit der Dosierate von ca. 3,2 g/min wurden 300 g einer 1 % igen wässrigen Glyoxallösung auf das Polyacrylamid aufgedüst. Die Mengen Glyoxal wurden variiert und in Mengen von 1, 2 und 3 Gew.-%, bezogen auf das kommerziell erhältliche anionische Polyacrylamid, aufgetragen.

Beispiel 4**Coaten von Polyacrylamid mit einem mit Glyoxal nachvernetzten Polyvinylalkohol**

Ein analog Beispiel 1 hergestelltes und mit 3 Gew.-% Polyvinylalkohol gecoatetes Polyacrylamid wurde im Wirbelbett bei einer Wirbelbetttemperatur von 60 °C mit 300 g einer 1 % igen Glyoxallösung (Dosierate von 3 g/min) besprüht und damit der Polyvinylalkohol nachvernetzt. Die Mengen Glyoxal wurden variiert und auf 1, 2 und 3 Gew.-%, bezogen auf das bereits gecoatete Polyacrylamid, eingestellt.

Beispiel 5**Coaten von Polyacrylamid mit einer Mischung aus Polyvinylalkohol und Glyoxal**

Gemäß Beispiel 1 wurden in einem Wirbelschichtgranulator 300 g eines anionischen Polyacrylamids mit einer Ladung von 20 bis 50 % vorgelegt und durch einen auf 65 °C erwärmten Zuluftstrom (70 m³/h) in der Wirbelschicht erwärmt. Als Schichttemperatur resultierten 55 °C. Mit einer Dosierate von ca. 3,2 g/min wurden 330 g einer Mischung aus Mowiol 10 bis 98 und Glyoxal auf das Granulat gecoatet. Die Mischung enthielt 10 % Gew.-% Mowiol 10 bis 98 und 1 Gew.-% Glyoxal. Die Mengen des Coatingmaterials wurden variiert

und auf 1, 2, 3, 5 und 10 Gew.-% Coatingmaterial eingestellt (Angabe in Gewichtsprozent Coatingmaterial bezogen auf das Polyacrylamid).

Beispiel 6

Coaten von Polyacrylamid mit einer Mischung aus niedermolekularem Celluloseether und Glyoxal

Gemäß Beispiel 1 wurden in einem Wirbelschichtgranulator 300 g eines anionischen Polyacrylamids mit einer Ladung von 20 bis 50 % vorgelegt und durch einen auf 65 °C erwärmten Zuluftstrom (70 m³/h) in der Wirbelschicht erwärmt. Als Schichttemperatur resultierten 55 °C. Mit der Dosierate von ca. 3,2 g/min wurden 330 g einer Mischung aus Pharmacoat 606 (Hypromellose der Fa. Syntapharm) und Glyoxal auf das Granulat gecoated. Die Mischung enthielt 10 Gew.-% Pharmacoat und 2 Gew.-% Glyoxal. Die Mengen des Coatingmaterials wurden variiert und mit 1, 2, 5 und 10 Gew.-% Coatingmaterial hergestellt (Angabe in Gewichtsprozent Coatingmaterial bezogen auf das verwendete Polyacrylamid).

Die gemäß Beispiel 1 bis 5 gecoateten Polyacrylamide (siehe Tabelle) wurden in einer Fliesenkleberrezeptur der Mischung 1 auf ihre entsprechenden Eigenschaften hin ausgetestet:

1 kg Fliesenklebermörtel wurden mit einer handelsüblichen Bohrmaschine (1000 W, 800 U/min) und einem Wendelrührer angerührt. Es wurden 340 g Anmachwasser pro 1000 g Trockenmörtel zugesetzt.

Mischung 1

Komponente	Gew.-%
Quarzsand 0 bis 0,5 mm	47,24
Portlandzement CEM I 52,5 R	36,60
Metakaolin	7,20
Dispersionspulver (Copolymer auf Basis Vinylacetat/Ethylen)	3,00
Celluloseether Culminal MHPC 20000 p	0,60
Beschleuniger (Calciumformiat)	0,60

Hydroxypropylstärkeether	0,06
Kalksteinmehl	4,10
Cellulosefaser	0,60
Wasser	360 g/kg Pulver

Testmethoden

Bestimmung der Standfestigkeit (Abrutschtest)

Zum Abrutschtest wird eine Fliese (15 x 25 cm Gewicht 1,9 kg) in die Fliesenkleberformulierung eingelegt und mit 5 kg Gewicht für 30 Sekunden belastet. An der Oberkante der Fliese wird eine Markierung angebracht und der Probenaufbau senkrecht gestellt. Anschließend wird beobachtet, ob und wie weit die Fliese abrutscht. Ein Abrutsch von 1 bis 10 mm wird als standfähig bewertet.

Viskositätsmessung

Der angerührte, frische Mörtel wird mittels einer Spachtel in eine 250 g Blechdose möglichst luftblasenfrei eingebracht. Die Dose wird bis zum oberen Rand gefüllt und mit der Spachtel glatt abgezogen. Anschließend wird das Material mit Hilfe des Hubtisches verdichtet (10 Hübe, ca. 1 Hub pro Sekunde), und mit dem Dosendeckel (umgekehrt) bedeckt. Ab diesem Moment wird die Zeitmessung gestartet. Die erste Viskositätsmessung (Brookfield-Viscosimeter, Modell RV) erfolgt nach 5 min, die zweite nach 20 min. Gemessen wird mit der TF- Spindel (Spindel 96 (TF) mit Markierung bei 3,2 cm) bei 2,5 UPM, indem man die Spindel bis zur Markierung in den Mörtel taucht. Notiert wird jeweils der höchste angezeigte Wert (mPa*s bzw. cP). Pro Messung sollten mindestens 3 Werte ermittelt werden. (Toleranz der Meßwerte untereinander: +/- 10 %)

Tabelle 1:

Polacrylamid (PAM)		eingesetzte Menge	Viskosität	Doppel-fliesenstand
unecoatetes PAM 0	Vergleich	0,04 %	1140000	5 mm
gecoatetes PAM 1	Beispiel 1 1 % Coating	0,04 %	1200000	4 mm
gecoatetes PAM 2	2 % Coating	0,04 %	1500000	3 mm
gecoatetes PAM 3	3 % Coating	0,04 %	1700000	1 mm
gecoatetes PAM 4	5 % Coating	0,04 %	2000000	n. ap.
gecoatetes PAM 5	10 % Coating	0,04 %	2400000	n. ap.
gecoatetes PAM 6	Beispiel 2 10 % Coating	0,04 %	2200000	n. ap.
gecoatetes PAM 7	Beispiel 3 mit 1 % Glyoxal	0,04 %	1700000	3 mm
gecoatetes PAM 8	2 % Glyoxal	0,04 %	2000000	1 mm
gecoatetes PAM 9	3 % Glyoxal	0,04 %	1100000*	5 mm*
gecoatetes PAM 10	Beispiel 4 mit 1 % Glyoxal	0,04 %	2200000	n. Ap.
gecoatetes PAM 11	2 % Glyoxal	0,04 %	900000*	9 mm*
gecoatetes PAM 12	3 % Glyoxal	0,04 %	700000*	Abrutsch*
gecoatetes PAM 13	Beispiel 5 mit 1 % Coating	0,04 %	2200000	n. ap.
gecoatetes PAM 14	3 % Coating	0,04 %	900000*	9 mm*
gecoatetes PAM 15	5 % Coating	0,04 %	800000*	Abrutsch*
gecoatetes PAM 16	10 % Coating	0,04 %	700000*	Abrutsch*
gecoatetes PAM 17	Beispiel 6 mit 1 % Coating	0,04 %	1300000	4 mm
gecoatetes PAM 18	2 % Coating	0,04 %	1700000	1 mm
gecoatetes PAM 19	5 % Coating	0,04 %	2200000	n. ap.
gecoatetes PAM 20	10 % Coating	0,04 %	2500000	n. ap.

- * die Mischzeit reicht nicht aus damit sich das verzögert lösliche Polymer vollständig entfaltet.
Bei allen Mischungen konnte durch Warten und kurzes Aufrühren ein zeitlich verzögerter Viskositätsaufbau festgestellt werden. Die zeitliche Verzögerung betrug bis zu 2 h

n. ap. : "nicht mehr applizierbar": die Viskosität ist so hoch, dass der Kleber nicht mehr auf der Betonplatte applizierbar ist; das Standvermögen konnte deshalb nicht ausgeprüft werden.

Beispiel 7 (Vergleich)

Versuchsaufbau:

2 000 g Mörtel gemäß Mischung 1 wurden mit einer handelsüblichen Bohrmaschine (1000 W, 2000 U/min) und einem Mörtelmischer Typ M17 angerührt. Es wurden 340 g Anmachwasser pro 1 000 g Trockenmörtel zugesetzt.

	Versuch 1 PAM0 in der Mischung	Versuch 2 PAM0-Zugabe nach 12 sec. rühren
Einrühren (bis homogen; in sec.)	20	<10
Stand mit Doppelfliese (1900g)	Abrutsch sehr schnell	9mm
Viskosität in mPa*s	720000	1230000
Hautbildung in Minuten	16	12
Mischvorgang	20 sec rühren; 30 sec abkratzen; 15 sec. rühren; 3 min. reifen; 5sec rühren	12 sec rühren; PAM Zugabe; 30 sec abkratzen; 15 sec. rühren; 3 min. reifen; 5 sec rühren

Beispiel 8 (Vergleich)

Versuchsaufbau:

2 000 g Mörtel gemäß Mischung 1 wurden mit einer handelsüblichen Bohrmaschine (1000 W, 2000 U/min) und einem Mörtelmischer Typ M17 angerührt. Es wurden 340 g Anmachwasser pro 1 000 g Trockenmörtel zugesetzt.

	Versuch 3 PAM0 in der Mischung	Versuch 4 PAM0 Zugabe nach 30 sec.	Versuch 5 50% PAM0 bez. auf Versuch 3 Zugabe nach 30 sec.
Einrühren in sec.	Ca. 20	<10	< 10
Stand mit Doppelfliese (1900g)	5mm	0mm	9mm
Viskosität in mPa*s	1140000	2380000	1010000
Hautbildung in Minuten	11	Nicht bewertet	12
Mischvorgang	30 sec. rühren Stufe 1; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3 min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. rühren Stufe 1; PAM-Zugabe; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3 min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. rühren Stufe 1; PAM-Zugabe; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3min. reifen; 15sec. rühren Stufe 1

Beispiel 9 (Erfindung)**Versuchsaufbau:**

2 000 g Mörtel gemäß Mischung 1 wurden nach 4.4 der EN 196-1 angerührt. Es wurden 340 g Anmachwasser pro 1000g Trockenmörtel zugesetzt. Die Zugabe des Polyacrylamids erfolgte gemäß Beschreibung „Mischvorgang“ in der Tabelle.

	Versuch 6 "Poly- acrylamid mit Ladungsdichte 20 %" in der Mischung	Versuch 7 "Poly- acrylamid mit Ladungsdichte 20 %"Zugabe nach 30 sec.	Versuch 8 "Poly- acrylamid mit Ladungsdichte 40 %" in der Mischung	Versuch 9 "Poly- acrylamid mit Ladungsdichte 40 %"Zugabe nach 30 sec.	Versuch 10 50% "Poly- acrylamid mit Ladungsdichte 40 %"bez. auf Versuch 8 Zugabe nach 30 sec.
Einrühren in sec.	Ca .20	<10	Ca. 25	< 10	< 10
Stand mit Doppelfiese (1900g)	5 mm	7 mm	4 mm	Nicht bewertet	2 mm
Viskosität in mPa*s	1010000	1370000	1140000	2400000	1200000
Hautbildung in Minuten	13	11	12	Nicht bewertet	13
Mischvorgang	30 sec. rühren Stufe 1; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. rühren Stufe 1; PAM-Zugabe; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. rühren Stufe 1; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3 min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. Rühren Stufe 1; PAM-Zugabe; 60 sec. Abkratzen; 60 sec. Rühren Stufe 1; 3 min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1	30 sec. rühren Stufe 1; PAM-Zugabe; 60 sec. abkratzen; 60 sec. rühren Stufe 1; 3 min. reifen; 15 sec. rühren Stufe 1

Der Effekt der verzögerten Zugabe und deren positive Auswirkung auf die Rheologie (Viskosität) ist bei diesem Beispiel umso stärker je höher die Ladungsdichte des Polyacrylamids ist.

Beispiel 10**Versuchsaufbau:**

12 kg Mörtel wurden mit einer handelsüblichen Bohrmaschine (1000 W, 800 U/min) und einem Wendelrührer angerührt. Es wurden 340 g Anmachwasser pro 1000 g Trockenmörtel zugesetzt.

Bei dem Sulfogruppen-haltigen Polymer handelte es sich um das Verkaufsprodukt SWR 308/4198 der Construction Research & Technology GmbH.

Tabelle 2:

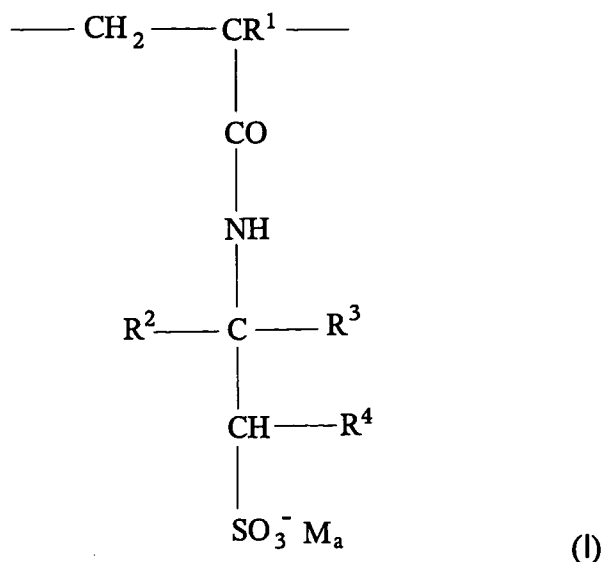
	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
Füller (Quarzsand)	60,00%	60,00%	60,00%	60,00%
Bindemittel (CEM I 52,5 R)	35,00%	35,00%	35,00%	35,00%
Dispersionspulver (Copolymer auf Basis Vinylacetat/-versat)	3,60%	3,60%	3,80%	3,80%
Celluloseether 20.000	0,42%	0,42%	0,28%	0,28%
sulfogruppenhaltiges Copolymer		-	0,28%	0,28%
Stärkeether	0,16%	0,16%	0,10%	0,10%
Polyacrylamid Vergleich (PAM 0)	0,04%	-	0,04%	-
Polyacrylamid gecoatet (PAM 5)		0,04%		0,03%
Cellulosefaser	0,78%	0,78%	0,50%	0,50%
Gesamt	100,00%	100,00%	100,00%	99,99%
H₂O [g/kg]	340	340	340	340
Einrühren	sehr gut bis gut	excellent	gut	sehr gut
Brookfield-Viskosität [mPa*s]	1350000	1240000	1260000	1320000

Aufgrund des zeitlich verzögert aktivierten Verdickers als Additiv gemäß Erfindung wurde bei den Mischungen 2 und 4 ein hervorragendes leichtes Einrührverhalten erzielt. Der Viskositätsaufbau von niedriger Viskosität zur Endviskosität entwickelte sich ohne Viskositätsspitze. Alle vier Mischungen zeigten 1 bis 4 mm Stand. Bei der Mischung 4 konnte aufgrund eines synergistischen Effektes mit dem Sulfogruppen-haltigen Copolymer die Menge des gecoateten Polyacrylamids um 25 % reduziert werden. Bei einer Mischung ohne dem Sulfogruppen-haltigen Polymer (Mischung 2) war diese Mengenreduzierung wegen des Verlusts der Standfähigkeit nicht möglich.

Die verzögerte Freisetzung der Komponente A) (Polyacrylamid) aus dem erfindungsgemäßen Additiv in den Trockenmörtel wurde durch ein Coating des entsprechenden Additivs mit einem Material, das sich beim Anrühren des Trockenmörtels entsprechend langsam von der Oberfläche des Additivs löst, erreicht, wobei als Coatingmittel Polyvinylalkohol eingesetzt wurde.

Patentansprüche

1. Additiv für bauchemische Anwendungen, bestehend aus einer organischen und/oder anorganischen Kern-Komponente A) mit Rheologie-erhöhenden Eigenschaften und einer auf diese aufgrund physikalischer und/oder chemischer Wechselwirkungen aufgebracht und als Coating fungierenden Schalen-Komponente B).
2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist: plastische und/oder dynamische Viskosität, Fließgrenze, Rheopexie, Thixotropie.
3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente A) um wasserlösliche und/oder -quellbare und/oder-adsorbierende Verbindungen vom Nicht-Cellulose-typ mit in der Endanwendung viskositätserhöhenden Eigenschaften handelt.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente A) um mindestens eine Verbindung der Reihe Oligo- und Polysaccharide, vorzugsweise Stärkeether, Welan Gum, Diutan Gum, Xanthan, Chitosan oder Guar-Derivate und/oder Sulfogruppen-haltige Copolymere und/oder Copolymere auf Basis Acrylamid und/oder andere Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildende Substanzen handelt.
5. Additiv nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfogruppen-haltigen Copolymere aus bis zu vier Baugruppen gemäß den Co- und Terpolymeren entsprechend DE 198 06 482 A1, DE-A1 100 37 629, WO 2005/035 603 und DE 10 2004 032 304.6 bestehen.
6. Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wasserlösliche oder wasserquellbare Sulfogruppen-haltige Copolymere enthaltend
 - a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel I



wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl

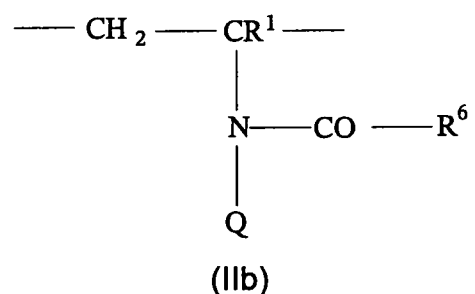
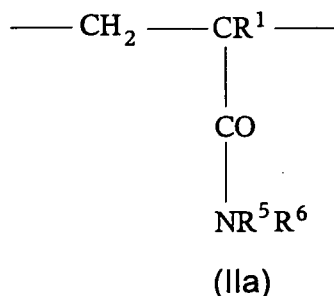
R^2, R^3, R^4 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest

M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest

$a = \frac{1}{2}$ oder 1

bedeuten,

b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Strukturformel IIa und/oder IIb

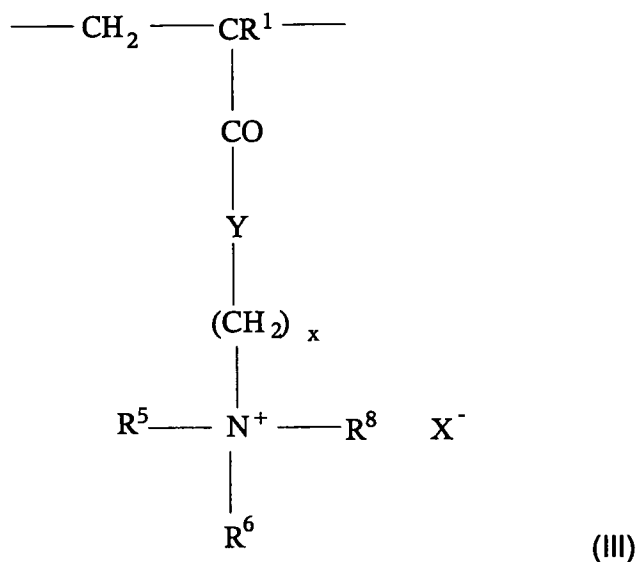


worin R^5 und R^6 = Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen und Q = Wasserstoff sowie $-\text{CHR}^5\text{R}^7$ bedeuten sowie im Falle von $Q \neq \text{H}$ R^5 und R^6 in IIb zusammen eine $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_y-$ Methylengruppe mit $y = 1$ bis 4 bilden,

R^7 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen, $-\text{COOH}$ oder $-\text{COO}^-\text{M}_a$ darstellt und

R^1, M und a oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel III



worin Y = O, NH oder NR⁵

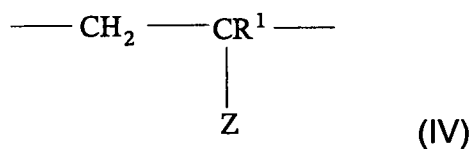
R⁸ = R⁵ bzw. R⁶

X = Halogen, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat

x = 1 bis 6

und R¹, R⁵ und R⁶ oben genannte Bedeutung besitzen,

d) 0,01 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel IV



mit Z = -COO(C_mH_{2m}O)_n-R⁵, -(CH₂)_p-O(C_mH_{2m}O)_n-R⁵

m = 2 bis 4

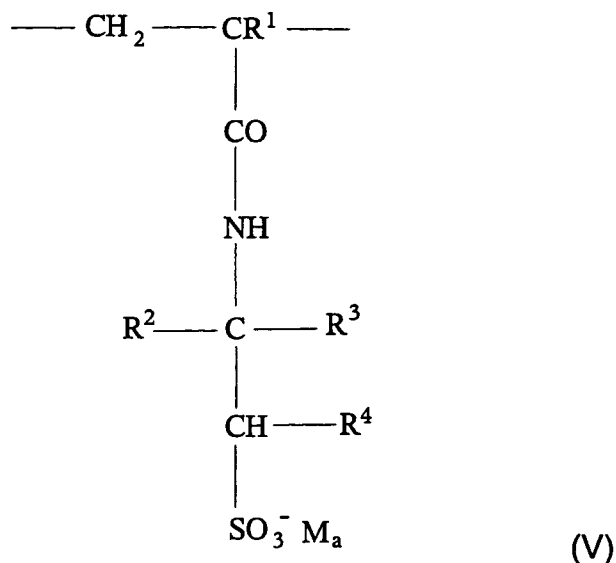
n = 0 bis 200

p = 0 bis 20

und R¹ oben genannte Bedeutung besitzt, handelt.

7. Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wasserlösliche oder wasserquellbare Sulfogruppen-haltige Copolymere enthaltend

a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel V



wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl

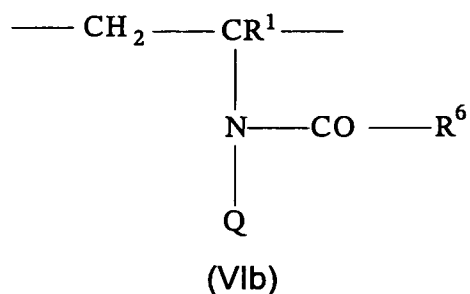
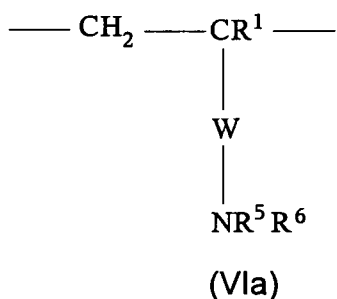
R^2, R^3, R^4 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest

M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest

$a = \frac{1}{2}$ oder 1

bedeuten,

b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Strukturformel VIa und/oder VIb



worin $W = \text{---CO---}, \text{---CO---O---(CH}_2\text{)}_x\text{---}, \text{---CO---NR}^2\text{---(CH}_2\text{)}_x\text{---}$

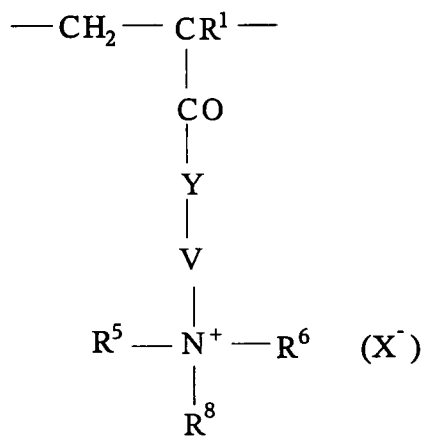
$x = 1$ bis 6

R^5 und R^6 = Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen und Q = Wasserstoff sowie $\text{---CHR}^5\text{R}^7$ bedeuten sowie im Falle von $Q \neq H$ R^5 und R^6 in IIb zusammen eine

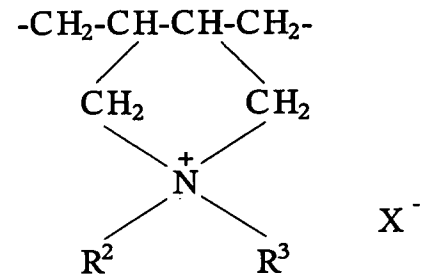
$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_y-$ Methylengruppe mit $y = 1$ bis 4
bilden,

R^7 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
4 C-Atomen, $-\text{COOH}$ oder $-\text{COO}^-\text{M}_a$ darstellt und
 R^1 , R^2 , M und a oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel VIIa und/oder VII b


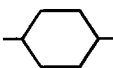


(VIIa)



(VIIb)

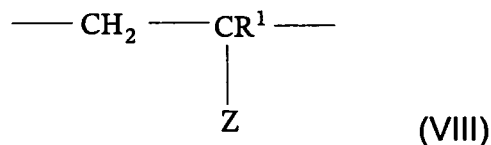
worin $\text{Y} = \text{O}$, NH oder NR^5

$\text{V} = -(\text{CH}_2)_x-$, , 

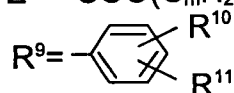
$\text{R}^8 = \text{R}^5$ bzw. R^6 , $-(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3^-$ (M), , 

$\text{X} = \text{Halogen}$, C_1 - bis C_4 -Alkylsulfat oder C_1 - bis C_4 -Alkylsulfonat
und R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 und x oben genannte Bedeutung besitzen,

d) 0,01 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel VIII



mit $\text{Z} = -\text{COO}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^9$, $-(\text{CH}_2)_p\text{---O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n\text{---R}^9$



sowie gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter,
aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 22 bis 40 C-Atomen

$\text{R}^{10} = \text{H}$, C_1 - C_4 -Alkyl-, Phenyl-, Benzyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen,
Cyano, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{CO-NH}_2$, $-\text{OCOR}^5$

$\text{R}^{11} = \text{Arylalkylgruppe}$ mit C_1 - C_{12} -Alkyl- und C_6 - C_{14} -Arylrest

$m = 2$ bis 4

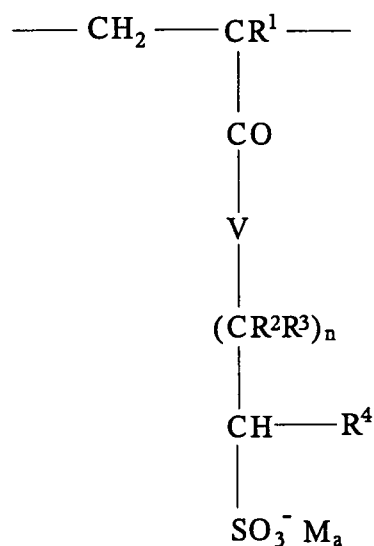
$n = 0$ bis 200

$p = 0$ bis 20

sowie R^1 und R^5 oben genannte Bedeutung besitzen, handelt.

8. Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wasserlösliche sulfogruppenhaltige Co- und Terpolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50 000 bis 20 000 000 g/mol enthaltend

a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel IX



(IX)

wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl

R^2, R^3, R^4 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest

V = NH oder Sauerstoff

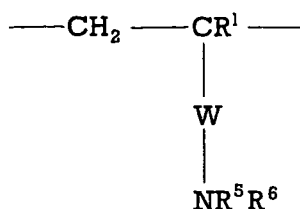
M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest

$n = 1$ bis 5

$a = \frac{1}{2}$ oder 1

bedeuten,

b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel X



(X)

worin W = -CO(O)-(CH₂)_x-, -CO-NR²-(CH₂)_x-

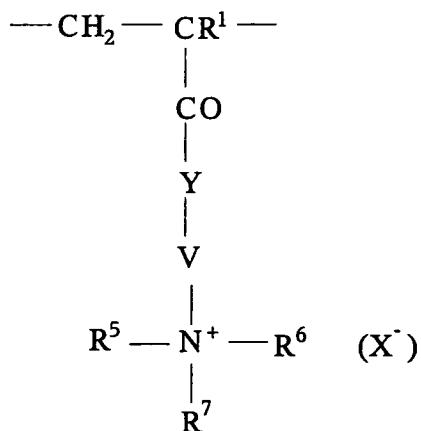
x = 1 bis 6

R⁵ und R⁶ = Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen darstellt und

R¹ oben genannte Bedeutung besitzt,

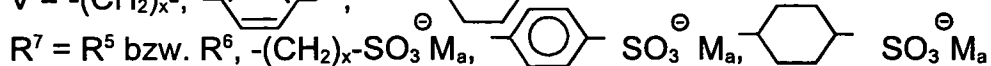
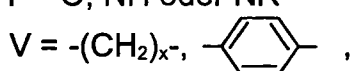
und/oder

c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel XI



(XI)

worin Y = O, NH oder NR⁵



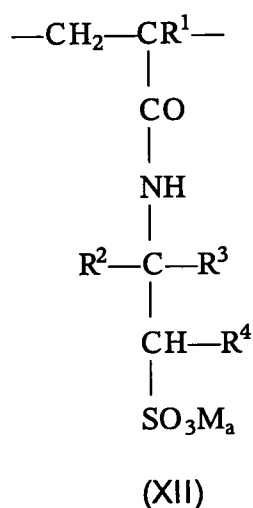
X = Halogen, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat

und R¹, R⁵, R⁶, M, a und x oben genannte Bedeutung besitzen,

handelt.

9. Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wasserlösliche sulfogruppenhaltige Copolymere bestehend aus

a) 3 bis 96 Mol-% der Formel XII



mit

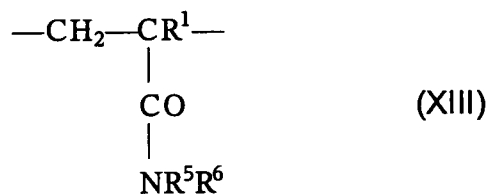
R^1 = Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest und

M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium bzw. ein organischer Aminrest sowie

a = $\frac{1}{2}$ oder 1,

b) 3 bis 96 Mol-% der Formel XIII



worin

R^1 die oben genannte Bedeutung besitzt,
 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen stehen,

c) 0,001 bis 10 Mol-% der Baugruppen der Formel XIV



worin

$Y = -\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7, -(\text{CH}_2)_q\text{---O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{---R}^7,$

$R^7 = \text{---} \langle \text{Benzolring} \rangle (\text{R}^8)_x$

sowie ungesättigter oder gesättigter, linearer oder verzweigter aliphatischer Alkylrest mit 10 bis 40 C-Atomen,

$R^8 = \text{H, C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl-, Arylalkylgruppe mit C}_1\text{- bis C}_{12}\text{-Alkyl- und C}_6\text{- bis C}_{14}\text{-Arylrest,}$

$n = 2 \text{ bis } 4,$

$p = 0 \text{ bis } 200,$

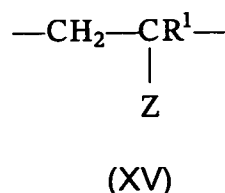
$q = 0 \text{ bis } 20,$

$x = 0 \text{ bis } 3 \text{ darstellen und}$

R^1 die oben genannte Bedeutung besitzt,

und/oder

d) 0,1 bis 30 Mol-% der Baugruppen der Formel (XV)



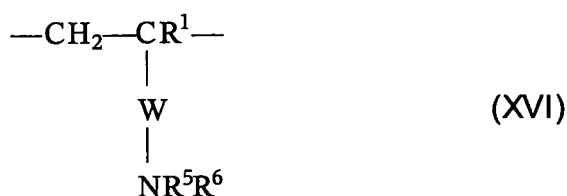
worin

$Z = -(CH_2)_q-O(C_nH_{2n}O)_p-R^9,$

$R^9 = H, C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkyl darstellen und}$

R^1, n, p und q die oben genannte Bedeutung besitzen, handelt.

10. Additiv nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere bestehend aus den Baugruppen a), b), c) und d) sowie a), b) und/oder d) noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b), d) bzw. c) noch eine weitere Baugruppe e) auf Basis der Formel (XVI) enthalten



worin

$W = -CO-O-(CH_2)_m-, -CO-NR^2-(CH_2)_m-$

$m = 1 \text{ bis } 6$ darstellen und

R^1, R^2, R^5 und R^6 die oben genannte Bedeutung besitzen.

11. Additiv nach einem der Ansprüche 4 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyacrylamide nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Eigenschaften aufweisen, wobei es sich vorzugsweise um ein Homo- und/oder Copolymere von Acrylamid mit den Monomeren Acrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, quarterniertes Dimethylaminopropylacrylamid oder quarterniertes Dimethylaminoethylacrylat handelt.
12. Additiv nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildenden Substanzen um kationische und/oder anionische Ladungen enthaltende Polyelektrolyte auf Basis Acrylsäure oder Acrylamid-Derivate oder anderen ethylenisch ungesättigten Monomerbausteinen handelt.
13. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) (teil-)vernetzt ist.

14. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Komponente A) aus der Reihe Borax, Aluminiumsulfat oder Zeolithe stammt.
15. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) ein mittleres Kornspektrum $\leq 500 \mu\text{m}$ und vorzugsweise $\leq 250 \mu\text{m}$ aufweist.
16. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schalen-Komponente B) um ein filmbildendes Polymer handelt, welches die Komponente A) während der bauchemischen Anwendung zeitverzögert freisetzt, wobei es sich vorzugsweise um Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer oder zwei hydrophoben Endgruppen, modifizierte Polypropylenglykole, Copolymere aus Polyethylen und Polypropylenglykol, Polyvinylpyrrolidin, Polyvinylidenchlorid, Alginate, Cellulosederivate, Stärkederivate, Gelatine, Wachse oder beliebige Mischungen daraus handelt.
17. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schalen-Komponente B) um eine Verbindung handelt, die mit der Kern-Komponente A) chemische und/oder physikalische und vorzugsweise reversible Vernetzungen ausbildet, wobei Dialdehyde wie Glyoxal, Diisocyanate, Diole, Dicarbonsäuren und deren Derivate und beliebige Mischungen bevorzugt werden.
18. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) zusätzliche Prozess-Additive enthält, die vorzugsweise aus der Reihe Weichmacher, wie z. B. Phthalate und Polyethylenglykole, Antibackmittel, wie z. B. Triethylcitrat, Polysorbat 80, Stearinsäure, Natriumlaurylsulfat, Talkum oder Entschäumer stammen.
19. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) mehrschichtig aufgebaut ist, wobei es sich vorzugsweise um mindestens eine Reaktivschicht handelt.

20. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) mit Hilfe einer Komponente C) auf die Komponente A) aufgebracht wurde, wobei die Komponente C) vorzugsweise in Form eines Dialdehyds wie Glyoxal, Diisocyanate, Diole, Dicarbonsäuren und deren Derivate und beliebige Mischungen und insbesondere in flüssiger Form oder als physikalische Mischung zu einer chemischen Vernetzung der Komponente B) geführt hat.
21. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es ein mittleres Kornspektrum $\leq 2000 \mu\text{m}$ und bevorzugt $\leq 1000 \mu\text{m}$ aufweist.
22. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Zusatzmittel mit zeitlich verzögert einsetzender Wirkung.
23. Verwendung nach Anspruch 21 in Farben, insbesondere in Dispersionsfarben und Tinten, in Lacken, in Pigmentzubereitungen und Pigmentkonzentraten.
24. Verwendung nach Anspruch 21 zur zeitlichen Steuerung der Viskositätserhöhung und/oder Rheologieentfaltung in gefüllten wässrigen Systemen, vorzugsweise in Kombination mit Celluloseethern und/oder Celluloseether-Ersatzstoffen.
25. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Celluloseether-Ersatzstoffen um mindestens eine Verbindung der Reihe Oligo- und Polysaccharide, vorzugsweise Stärkeether, Welan Gum, Diutan Gum, Xanthan, Chitosan oder Guar-Derivate und/oder Sulfogruppen-haltige Copolymere und/oder Copolymere auf Basis Acrylamid und/oder andere Hydrokolloid- oder Hydrogel-bildende Substanzen handelt.
26. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den gefüllten wässrigen Systemen um Baustoff-Systeme auf Basis

anorganischer und insbesondere mineralischer Bindemittel, vorzugsweise Zement, Gips, Kalk, Anhydrit oder sonstige auf Calciumsulfat-basierende Bindemittel handelt.

27. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Baustoff-Systemen um Fliesenkleber, Putze, Setting Compounds, Joint Fillers, Mauermörtel, Reparaturmörtel und Fugenmörtel handelt.
28. Verwendung nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Baustoffsysteme zum maschinellen Anrühren und/oder zur maschinellen Applikation geeignet sind und insbesondere stark standfest vergütete und/oder verdickte Trockenmörtel, wie z. B. Putze oder Fliesenkleber, darstellen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B40/00 C04B24/16 C04B24/38 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	DE 22 00 163 A1 (KNAUF WESTDEUTSCHE GIPS) 19 July 1973 (1973-07-19) claim 6; example 4 -----	1-3, 16, 22, 23
X	US 2004/147406 A1 (GO BONCAN VIRGILIO C [US]) 29 July 2004 (2004-07-29) claims -----	1, 2, 16, 22, 23
X	US 4 218 262 A (WARREN CHARLOTTE L [US]) 19 August 1980 (1980-08-19) column 4, lines 46-57; claim 1 -----	1-4, 16, 22, 23
X	EP 0 348 565 A1 (ROHM & HAAS [US]) 3 January 1990 (1990-01-03) abstract page 2, lines 34-43; examples 10, 11 ----- -/--	1, 2, 4, 22, 23

☒ 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

14 December 2006

Date of mailing of the international search report

27/12/2006

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

Pollio, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007935

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 5 728 209 A (BURY JEFFREY [US] ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) column 3, line 34; claim 23; example 1 -----	1
A	WO 2005/035603 A1 (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH S) 21 April 2005 (2005-04-21) cited in the application the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007935

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2200163	A1	19-07-1973	NONE	
US 2004147406	A1	29-07-2004	GB 2398296 A	18-08-2004
US 4218262	A	19-08-1980	NONE	
EP 0348565	A1	03-01-1990	AU 635490 B2	25-03-1993
			AU 1869188 A	03-05-1990
			CA 1337162 C	03-10-1995
			ES 2071616 T3	01-07-1995
			JP 2041351 A	09-02-1990
			JP 2767253 B2	18-06-1998
			US 4916171 A	10-04-1990
US 5728209	A	17-03-1998	NONE	
WO 2005035603	A1	21-04-2005	CA 2542617 A1	21-04-2005
			EP 1678223 A1	12-07-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007935

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C04B40/00 C04B24/16 C04B24/38 C04B24/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C04B

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 00 163 A1 (KNAUF WESTDEUTSCHE GIPS) 19. Juli 1973 (1973-07-19) Anspruch 6; Beispiel 4	1-3, 16, 22, 23
X	US 2004/147406 A1 (GO BONCAN VIRGILIO C [US]) 29. Juli 2004 (2004-07-29) Ansprüche	1, 2, 16, 22, 23
X	US 4 218 262 A (WARREN CHARLOTTE L [US]) 19. August 1980 (1980-08-19) Spalte 4, Zeilen 46-57; Anspruch 1	1-4, 16, 22, 23
X	EP 0 348 565 A1 (ROHM & HAAS [US]) 3. Januar 1990 (1990-01-03) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 34-43; Beispiele 10, 11	1, 2, 4, 22, 23
	-/--	



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

14. Dezember 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2006

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

Pollio, Marco

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 728 209 A (BURY JEFFREY [US] ET AL) 17. März 1998 (1998-03-17) Spalte 3, Zeile 34; Anspruch 23; Beispiel 1	1
A	----- WO 2005/035603 A1 (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; SCHINABECK MICHAEL [DE]; FRIEDRICH S) 21. April 2005 (2005-04-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-28

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007935

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2200163	A1	19-07-1973	KEINE		
US 2004147406	A1	29-07-2004	GB	2398296 A	18-08-2004
US 4218262	A	19-08-1980	KEINE		
EP 0348565	A1	03-01-1990	AU	635490 B2	25-03-1993
			AU	1869188 A	03-05-1990
			CA	1337162 C	03-10-1995
			ES	2071616 T3	01-07-1995
			JP	2041351 A	09-02-1990
			JP	2767253 B2	18-06-1998
			US	4916171 A	10-04-1990
US 5728209	A	17-03-1998	KEINE		
WO 2005035603	A1	21-04-2005	CA	2542617 A1	21-04-2005
			EP	1678223 A1	12-07-2006