

(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. Juli 2010 (15.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/079199 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 24/26 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/050114
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2010 (08.01.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 000 142.5
12. Januar 2009 (12.01.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SORGER, Klas** [DE/DE]; Gotzinger Str. 56, 81371 München (DE). **BEZLER, Jürgen** [DE/DE]; Lena-Christ-Weg 8, 84489 Burghausen (DE). **BONIN, Klaus** [DE/DE]; Seltenhornstr. 1, 84489 Burghausen (DE).
- (74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: FIBER-CONTAINING CONCRETE COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : FASERHALTIGE BETONZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to fiber-containing concrete compositions containing hydraulically setting binders, fillers, one or more fibers, and possibly other additives or admixtures, characterized in that one or more vinyl-ester-ethylene copolymers are contained as additional components.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind faserhaltige Betonzusammensetzungen enthaltend hydraulisch abbindende Bindemittel, Füllstoffe, ein oder mehrere Fasern und gegebenenfalls weitere Additive oder Zusätze, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Komponente ein oder mehrere Vinyl-ester-Ethylen- Copolymerisate enthalten sind.



WO 2010/079199 A1

Faserhaltige Betonzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft faserhaltige Betonzusammensetzungen und deren Verwendung im Konstruktionsbau, wie beispielsweise im Bereich Minen- oder Tunnelbau, oder zur Herstellung von Industrieböden oder Betonfertigteilen.

Betonzusammensetzungen enthalten hydraulisch abbindende Bindemittel, wie Zement, Füllstoffe, wie Sand oder Kies, und gegebenenfalls weitere Additive. Durch Zugabe von Wasser werden die Betonzusammensetzungen angemacht und in Frischbeton überführt, der dann nach den bekannten Verfahren im Konstruktionsbau eingesetzt werden kann. Abbinden des Frischbetons führt zu Festbeton. Je nach Einsatzgebiet muss der Festbeton ein besonderes Eigenschaftsprofil besitzen. So werden für die Herstellung von Sturzschnitten im Bergbau, Industrieböden oder zur Hangsicherung, Tunnelauskleidung und -sicherung besonders hohe Anforderungen an die bei Abriebbeständigkeit oder Stabilität bei Schlagbeanspruchung von Festbeton gestellt. Um derartige Anforderungen zu erfüllen, wird beispielsweise in der EP-A 32421 faserhaltiger Beton empfohlen. Entsprechende Fasern sind beispielsweise Stahl-, Glas- oder Polyethylenfasern. In der DE-A 1941223 wird mit Stahldraht verstärkter Beton beschrieben.

Allerdings kann durch Zusatz von Fasern alleine nicht die in vielen Anwendungen geforderte Beständigkeit von Beton erreicht werden, selbst wenn der Gehalt an Fasern erhöht wird. Denn bei zunehmendem Gehalt von Fasern nimmt die Verarbeitbarkeit des Frischbetons, wie dessen Pumpbarkeit, ab oder es kommt zu einer inhomogenen Verteilung der Fasern im Frischbeton, sogenannte „Igelbildung“, was sich nachteilig auf die Festbetoneigenschaften auswirkt.

In der DE-A 2856764 werden Betonmischungen auf Basis von hydraulisch abbindenden Bindemitteln, Zuschlägen sowie Polymerisaten mit einer Tieftemperaturklebrigkeit, Kunststofffasern und Kunststoff-Formkörpern offenbart. Als Polymerisate wurden im Wesentlichen Homopolymerisate eingesetzt. Die Polymerisate der DE-A 2856764 besitzen eine Tieftemperaturklebrigkeit mit $T_{\max}$ -Werten von kleiner als -8°C (gemessen nach DIN 53445), was einer Glasübergangstemperatur T_g von <

-15°C entspricht (gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie, DSC). Zum Erreichen dieser $T_{\max}$ -Werte wurden Polymerisate mit kurzer Kettenlänge eingesetzt oder Weichmacher zugesetzt. Derartige Polymerisate führen als Bestandteil von Betonzusammensetzungen schließlich zu Festbeton, der hinsichtlich innerer Kohäsion und Festigkeit noch nicht befriedigt. Zudem können externe Weichmacher aus der Betonmatrix im Laufe der Zeit leicht ausgetragen werden. Insgesamt wird durch diese wesentlichen Merkmale der DE-A 2856764 das Eigenschaftsprofil entsprechender Festbetone limitiert, wie beispielsweise deren Resistenz gegen Abrieb oder Verschleiß, insbesondere bei intensiver Dauerbeanspruchung.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, faserhaltige Betonzusammensetzungen bereitzustellen, die schließlich zu Festbeton führen, der die vorgenannten Nachteile nicht aufweist, insbesondere sollte der Festbeton auch besonders starken Beanspruchungen, wie Abrieb oder Schlagbeanspruchung, standhalten.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe mit faserhaltigen Betonzusammensetzungen gelöst, die zusätzlich Vinylester-Ethylen-Copolymerisate enthielten.

Gegenstand der Erfindung sind faserhaltige Betonzusammensetzungen enthaltend hydraulisch abbindende Bindemittel, Füllstoffe, ein oder mehrere Fasern und gegebenenfalls weitere Additive oder Zusätze, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Komponente ein oder mehrere Vinylester-Ethylen-Copolymerisate enthalten sind.

Die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate sind erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

- a) einem oder mehreren Vinylestern und
- b) Ethylen und gegebenenfalls
- c) einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

Die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate haben vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von -15 bis 20°C, besonders bevorzugt von -10

bis 5°C und am meisten bevorzugt von -10 bis 0°C. Die Glasübergangstemperatur kann unter anderem über den Ethylengehalt der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate eingestellt werden. Ein höherer Ethylengehalt führt zu einer niedrigeren Glasübergangstemperatur. Vinylester-Ethylen-Copolymerisate mit derartigen Glasübergangstemperaturen sind vorteilhaft für die Herstellung von Festbeton mit besonders hoher Beständigkeit gegen Abrieb, Schlagbeanspruchung und somit geringem Verschleiß.

10 Ethylen b) wird zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate vorzugsweise zu 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 8 bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu 15 bis 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der insgesamt eingesetzten Monomere zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate.

15

Für die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate geeignete Vinylester a) sind beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9R oder VeoVa10R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

20

Vinylester a) werden zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate vorzugsweise zu 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 60 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu 65 bis 85 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der insgesamt eingesetzten Monomere zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate.

25

30 Als Comonomere c) können ein oder mehrere Monomere ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester oder Acrylsäureester von Carbonsäuren mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, ethylenisch ungesättigte Silane, Vinylaromaten, Vinylhalogenide Diene und von Ethylen verschiedene Olefine.

35

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-

Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat, Hydroxyethylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

- 5 Bevorzugte Diene oder von Ethylen verschiedene Olefine sind Propylen und 1,3-Butadien. Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol. Ein bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid.

- 10 Die Comonomere c) werden zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate vorzugsweise zu 0 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0 bis 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der insgesamt eingesetzten Monomere zur Herstellung der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate.

- 15 Gegebenenfalls können noch 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Fumarsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Carbonsäurenitrile, vorzugsweise Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester, sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.

- 25 Beispiele für bevorzugte Copolymerisate sind Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und einem oder mehreren Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und einer oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und Vinylchlorid.

- 35 Besonders bevorzugt werden Copolymerisate von Vinylacetat mit 8 bis 25 Gew.-% Ethylen; Copolymerisate von Vinylacetat mit 5 bis 25 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren, von Vinylacetat verschiedenen, Vinylestern; Copolymerisate von Vinylacetat mit 5 bis 25 Gew.-% Ethylen und 1 bis 45 Gew.-% von einem oder mehreren

ren Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern; Copolymerisate von Vinylacetat mit 5 bis 25 Gew.-% Ethylen und 1 bis 25 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren, von Vinylacetat verschiedenen, Vinylestern und 1 bis 45 Gew.-% von einem oder mehreren Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern; Copolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 25 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren; wobei die Copolymerisate jeweils noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

10

Durch die Monomerauswahl bzw. durch die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere resultieren Vinylester-Ethylen-Copolymerisate mit der gewünschten Glasübergangstemperatur T_g . Die Glasübergangstemperatur T_g der Copolymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

15

20

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt in wässrigem Medium und bevorzugt nach dem Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren - wie beispielsweise in DE-A 102006007282 beschrieben. Die Polymerisate fallen dabei in Form von wässrigen Dispersionen an. Bei der Polymerisation können die gängigen Schutzkolloide und/oder Emulgatoren eingesetzt werden, wie in der DE-A 102006007282 beschrieben. Bei Einsatz von Emulgatoren werden vorzugsweise keine anionischen Emulgatoren eingesetzt, da diese im Einzelfall zur Koagulation führen können. Bevorzugt werden als Schutzkolloide teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%, insbesondere teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich und werden im Allgemeinen in einer

25

30

35

Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt.

Die Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen können nach gängigen Trocknungsverfahren zu entsprechenden in Wasser redispersgierbaren Pulvern überführt werden. Dabei wird in der Regel eine Trocknungshilfe in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Als Trocknungshilfe sind die vorgenannten Polyvinylalkohole bevorzugt.

Als Fasern sind beispielsweise natürliche, modifizierte natürliche oder künstliche Fasern geeignet. Bevorzugte Fasern sind Stahlfasern, Glasfasern, Carbonfasern oder Fasern aus Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid oder auch Cellulosefasern oder modifizierte Cellulosefasern. Besonders bevorzugt sind Stahlfasern, Polyvinylalkohol- oder Polypropylenfasern. Am meisten bevorzugt sind Stahlfasern. Es können auch Mischung von mehreren Fasern eingesetzt werden. Die Fasern können in Form von losen Fasern, bündelweise verklebten Fasern, fibrillierten Fasern, mulitfilamenten Fasern oder Fasern in Dosierverpackung eingesetzt werden.

Als Stahlfasern können die gängigen Blech-, Draht-, Span- oder vorzugsweise kaltgezogenen Stahldrahtfasern eingesetzt werden. Das Material der Stahlfasern ist üblicherweise Baustahl, nichtrostender Stahl oder verzinkter Stahl. Die Stahlfasern können eine glatte oder profilierte Oberfläche aufweisen und gegebenenfalls mit Endhaken und mit zusätzlicher Prägung versehen sein. Es können gefräste Stahlfasern mit sichelförmigem Querschnitt, in der Längsachse tordiert, Drahtfasern, gebogen und geschnitten oder gestanzt, Blechfasern, gegebenenfalls mit Prägungen zur Verbesserung des Verbunds versehen, eingesetzt werden. Die Stahlfasern können eine konstruktive Bewehrung ersetzen. Die Fasern haben üblicherweise eine Länge von 5 bis 100 mm, insbesondere von 10 bis 60 mm.

Gängige hydraulisch abbindende Bindemittel sind Zement, insbesondere Portlandzement, Aluminatzement, Trasszement, Hüttenzement, Magnesia-

zement, Phosphatzement oder Hochofenzement; sowie Mischzemente (Kompositzemente).

5 Typische Rezepturen der faserhaltigen Betonzusammensetzungen enthalten 9 bis 40 Gew.-%, insbesondere 12 bis 25 Gew.-% Zement, bevorzugt Portlandzement CEM I, Portlandhüttenzement CEM II/A-S, CEM II/B-S oder Hochofenzement CEM III/A, CEM III/B. Vinylester-Ethylen-Copolymerisate werden zu 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt zu 0,2 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,4 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt, je-
10 weils vorzugsweise in Form von wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Fasern sind zu 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten, wobei im Falle von Stahlfasern am meisten bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, und im Falle von Kunststofffasern am meisten
15 bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% enthalten sind. Ein weiterer Bestandteil sind 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 90 Gew.-% Füllstoffe wie Sand, Kies oder Splitt. Soweit nicht anders angegeben beziehen sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf 100 Gew.-% Trockenmasse der Rezeptur. Zur Herstellung der wässrigen faserhaltigen Betonzusammensetzungen werden üblicherweise zusätzlich 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-% und am meisten bevorzugt 40 bis 65 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Zements, eingesetzt.

25 Werden die faserhaltigen Betonzusammensetzungen nach den gängigen Nass- oder Trockenspritzverfahren verarbeitet, so werden als Additiv üblicherweise Abbindebeschleuniger zu 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Zementgehalt der faserhaltigen Betonzusammensetzung, eingesetzt. Beispiele für Abbindebeschleuniger sind Aluminiumverbindungen, Silika-
30 kate, Alkalihydroxide oder Carbonate. Bevorzugte Abbindebeschleuniger sind Aluminiumsalze, Aluminate, Alkalisilikate, wie beispielsweise Wasserglas, Alkalicarbonate oder Kaliumhydroxid.

35 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der faserhaltigen Betonzusammensetzungen können durch weitere Zusatzmittel verbessert werden. In bevorzugten Ausführungsformen enthaltene Zusatzmittel sind beispielsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Zement, Betonverflüssiger

(dem Fachmann auch bekannt als Fließmittel), oder Pigmente, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel, Weichmacher, Flugasche, disperse Kieselsäure, Luftporenmittel zur Steuerung der Betonrohddichte oder Pumpenhilfsmittel zur Verbesserung der Pumpbarkeit. Des Weiteren können den faserhaltigen Betonzusammensetzungen gegebenenfalls Additive zugesetzt werden, die den abbindebeschleunigenden Effekt der Abbindebeschleuniger auf die Nassbetonmischungen modulieren, wie beispielsweise Phosphorsäure, Phosphonsäuren, Polyphosphat, Polyhydroxycarbonsäure oder organische Additive, insbesondere Polyacrylsäure, Hexamethylentetraamin, Alkanolamine wie beispielsweise Diethanolamin (DEA) oder Triethanolamin.

Die Herstellung der faserhaltigen Betonzusammensetzungen aus den einzelnen Bestandteilen der Rezeptur ist an keine besondere Vorgehensweise oder Mischvorrichtung gebunden. Die einzelnen Bestandteile können beim Mischen in trockener Form oder gegebenenfalls in wässriger Form eingesetzt werden. Das Mischen kann beispielsweise in einem Betonmischer oder einem Fertigbetonmischwerk erfolgen. Die faserhaltigen Betonzusammensetzungen können in Form von trockenen oder wässrigen Mischungen vorliegen.

Die faserhaltigen Betonzusammensetzungen können nach den gängigen Verfahren zur Verarbeitung von Betonmischungen appliziert werden, wie beispielsweise dem Nassspritzbeton-, Trockenspritzbeton- oder Handverfahren. Bei Einsatz von Spritzbetonverfahren können die bekannten Vorrichtungen wie beispielsweise Spritzroboter oder Spritzmaschinen eingesetzt werden.

Die Schichtdicke des Festbetons ist vorzugsweise ≥ 5 cm, besonders bevorzugt ≥ 15 cm.

Mit den erfindungsgemäßen faserhaltigen Betonzusammensetzungen werden sowohl Festbeton wie auch Frischbeton mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erhalten.

So weist erfindungsgemäß modifizierter Festbeton gegenüber herkömmlichem Festbeton beispielsweise eine verbesserte Biegezugfestigkeit auf, was sich in einer höheren Duktilität des Festbetons äußert und

zu einem erhöhten Widerstand gegen Schlagbeanspruchung, Abrieb und Verschleiß führt sowie einem Spröbruchversagen vorbeugt. Überraschenderweise ist die Druckfestigkeit des erfindungsgemäß hergestellten Festbetons trotz des Ethylen-Bestandteils der Vinylester-Copolymerisate auf gleichem Niveau wie die Druckfestigkeit von herkömmlichem Festbeton. Die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate führen auch zu einer besseren Dispergierung der Fasern im Frischbeton, so dass eine „Igelbildung“ unterbunden werden kann und der Festbeton gegen Beanspruchungen robuster wird. Eine weitere, ansonsten übliche Nachbehandlung oder Vergütung der Betonoberfläche zur Herstellung spezieller, gegen Abrieb beständige dünne Oberflächenschichten, wie beispielsweise Coating mit Expoxidharz-Mörteln oder spezielle Inhaltstoffe enthaltenden zementären Mörteln, ist erfindungsgemäß nicht erforderlich. Mit den erfindungsgemäßen Betonzusammensetzungen wird somit auf kostengünstige Weise robuster Festbeton erhalten.

Aber auch die Frischbetoneigenschaften von faserhaltigen Betonzusammensetzungen werden durch die erfindungsgemäßen Vinylester-Ethylen-Mischpolymerisate vorteilhaft verbessert, beispielsweise die Verarbeitbarkeit, das Ausbreitmaß oder die Pumpbarkeit. Auf Grund ihres Ethylen-Bestandteils sind die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate intern plastifiziert und wirken auf Frischbeton überraschenderweise verflüssigend, was sich im Ausbreitmaß von Frischbeton äußert. So zeigt herkömmlicher, faserhaltiger Frischbeton im Vergleich zu entsprechendem faserfreiem Frischbeton ein geringeres Ausbreitmaß. Dieser Nachteil äußert sich insbesondere bei Kunststofffasern, wie Polypropylen- und Polyvinylalkoholfasern, aber auch bei Stahlfasern. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen faserhaltigen Betonzusammensetzungen wird Frischbeton erhalten, der gegenüber herkömmlichem, faserhaltigem Frischbeton ein höheres Ausbreitmaß aufweist. Die erfindungsgemäßen faserhaltigen Betonzusammensetzungen sind im Vergleich zu herkömmlichem, faserhaltigem Frischbeton auch besser pumpbar.

Die faserhaltigen Betonzusammensetzungen eignen sich für alle gängigen Anwendungen von Beton, insbesondere für die Herstellung von Industrieböden, Betonstraßen, Bodenplatten, Wänden, wie Kellerwänden, Rammpfählen oder Betonfertigteilen, wie Betonrohren, Betonplatten (z.B. für Garagen), Elementwände, zur Hangsicherung, für Tunnel- (wie

z.B. Tunnelauskleidung oder Tübbinge) oder Minenanwendungen (z.B. Sturzschächte).

Die folgenden Beispiele dienen der detaillierten Erläuterung der Erfindung und sind in keiner Weise als Einschränkung zu verstehen.

Herstellung der faserhaltigen Betonzusammensetzungen

10 Komponenten zur Herstellung der faserhaltigen Betonzusammensetzungen:
Portland-Zement (CEM II A-S 42,5 R)
Kies 0-8 mm (die Sieblinie B16 wurde über ein 8 mm Sieb abgesiebt)
Wasser-Zement-Wert $w/z = 0.55$

15 Copolymerisate:

- Polymer 1:

Mit Polyvinylalkohol stabilisierte wässrige 52,8 Gew.-%-ige Dispersion eines Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats (Ethylengehalt: 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers) mit einer Glasübergangstemperatur von -7°C .

- Polymer 2:

Mit Polyvinylalkohol stabilisierte wässrige 58,4 Gew.-%-ige Dispersion eines Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats (Ethylengehalt: 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers) mit einer Glasübergangstemperatur von $+15^{\circ}\text{C}$.

Fasern:

Stahlfaser der Firma Baumbach, WLS-30/0,75 H/Zn

Polypropylenfaser der Firma STW, grob (18 mm)

30 Polyvinylalkoholfaser der Firma Kuraray, RFS 400x18 (18 mm)

Die Zusammensetzung der jeweiligen faserhaltigen Betonzusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben.

35 Zur Herstellung der jeweiligen faserhaltigen Betonzusammensetzung wurden Zement, Kies und gegebenenfalls Fasern in einem Zwangsmischer einige Sekunden zu einer Trockenmischung vorgemischt. Anschließend wurden Wasser und gegebenenfalls die jeweilige Polymerdispersion zu-

gegeben. Es wurde für weitere 2 Minuten gemischt. Es folgte eine Ruhezeit von 5 Minuten, bevor noch einmal für 2 Minuten aufgemischt wurde.

Bei Einsatz von Stahlfasern wurden diese bei der Herstellung der Trockenmischung vorgelegt. Bei Einsatz von Polypropylen- und Polyvinylalkoholfasern wurden diese zusammen mit dem Anmachwasser zugegeben.

Herstellung der Probekörper

10

Von jeder Mischung wurden drei Probekörper (Abmessungen: 40 mm Höhe, 40 mm Breite, 160 mm Länge) gemäß DIN EN 196-1 (2005) hergestellt. Hierzu wurde der Beton in Stahlschalungen eingebracht und eine Minute auf dem Rütteltisch verdichtet.

15

Die Stahlschalungen wurden mit Folie abgedeckt und 24 Stunden bis zum Ausschalen im Klimaraum (23 °C / 50% r.F.) gelagert. Nach dem Ausschalen wurden die Probekörper bis zum Alter von 7 Tagen mit Plastikfolie abgedeckt und im Normklima (23 °C / 50% r.F.) gelagert. Anschließend wurde die Plastikfolie entfernt und die Probekörper bis

20

zum Alter von 28 Tagen im Normklima (23 °C / 50% r.F.) gelagert.

Bestimmung der Frisch- und Festbetoneigenschaften

25

Das Ausbreitmaß der Frischbetonmischungen wurde nach EN 12350-5 bzw. gemäß DIN EN 1015-3 ermittelt.

30

Biegezugfestigkeit (BZF) und Druckfestigkeit (DF) wurden nach DIN 1048-5 bzw. gemäß DIN 12808-3 bestimmt (Dreipunkt-Biegezugversuch, Belastung durch Einzellast in der Mitte der Probekörper; Druckfestigkeit der bei der Biegung gebrochenen Probekörperhälften).

Frisch- und Festbetoneigenschaften der Betonmischungen sind in Tabelle 1 angegeben.

35

Austestung

Die Prüfung des Verschleißwiderstandes erfolgte nach dem Los Angeles-Verfahren DIN EN 1097-2 (1998). Als Test-Apparatur diente eine Hohl-

trommel (Innendurchmesser: 245 mm, Innenlänge: 300 mm) mit zwei im Innenraum angebrachten, gegenüberliegenden rechteckigen Mitnehmerleisten (Länge: 300 mm, Breite: 35 mm). Die Hohltrommel rotierte um eine horizontale Achse (angetrieben durch zwei Gummiwalzen). Die

5 Drehgeschwindigkeit der Hohltrommel betrug 29 min⁻¹.

Die Kugelladung bestand aus zehn Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 50 mm und einen Gewicht von 0,508 kg (Gesamtgewicht: 5,08 kg).

Das Gesamtgewicht von drei mit Druckluft gereinigten Probekörpern

10 wurde unmittelbar vor der Messung bestimmt. Die drei Probekörper wurden mit 10 Stahlkugeln in die Hohltrommel gegeben. Nach 500 Umdrehungen wurden die Probekörper entnommen, mit Druckluft gereinigt und das Gesamtgewicht der Probekörper ermittelt.

15 Der Abrieb der drei Probekörper ergab sich als Differenz vom Gesamtgewicht vor der Messung und Gesamtgewicht nach 500 Umdrehungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass erfindungsgemäß ein höheres Ausbreit-
20 maß erreicht wird (Einträge 3 und 6 bzw. 2, 4 und 5). Ebenso wird durch Einsatz der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate die Biegezugfestigkeit (BZF) verbessert (Einträge 2 und 5 bzw. 3 und 6).

Besonders gute Ergebnisse werden mit der Polymerdispersion 1 erzielt, dessen Copolymerisat im Vergleich zu Polymerdispersion einen höheren
25 Ethylengehalt hat.

Überraschenderweise ist die Druckfestigkeit des erfindungsgemäß hergestellten Festbetons trotz des Ethylen-Bestandteils der Vinylester-Copolymerisate auf gleichem Niveau wie die Druckfestigkeit von herkömmlichem Festbeton.

Tabelle 1:

Eintrag	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Einwaagen bezogen auf 1 m ³									
CEM II-AS 42,5 R [kg]	370,00	370,00	370,00	370,00	370,00	370,00	370,00	370,00	370,00
Wasser [kg]	203,50	203,50	203,50	186,94	170,38	170,38	170,38	190,32	177,14
Polymerdispersion 1 [kg]				35,06	70,12	70,12	70,12		
Polymerdispersion 2 [kg]								31,68	63,36
Stahlfaser [kg]		40,00		40,00	40,00			40,00	40,00
Polypropylenfaser [kg]			2,73			2,73			
PVOH-Faser [kg]							3,90		
B-16 Kies, abgesiebt [kg]	1704,39	1690,87	1696,44	1641,86	1592,84	1598,39	1598,39	1641,86	1592,84
Summe [kg]	2277,89	2304,37	2272,67	2273,86	2243,34	2211,62	2212,79	2273,86	2243,34
Frischbetoneigenschaften									
Ausbreitmaß [cm]	13,7	13,4	11,5	14,1	16,0	13,9	15,1	12,3	11,8
Festbetoneigenschaften									
BZF (Mittelwert) [N/mm ²]	7,96	8,24	8,08	8,96	9,73	9,67	9,65	8,22	9,47
DF (Mittelwert) [N/mm ²]	42,19	44,06	34,11	42,20	43,54	34,44	39,88	37,80	34,28
Abriebtest									
Abrieb [kg]	50,50	46,60	44,10	38,80	27,60	26,20	25,00	40,60	31,50

Patentansprüche:

1. Faserhaltige Betonzusammensetzungen enthaltend hydraulisch abbindende Bindemittel, Füllstoffe, ein oder mehrere Fasern und gegebenenfalls weitere Additive oder Zusätze, dadurch gekennzeichnet, dass
5 als zusätzliche Komponente ein oder mehrere Vinylester-Ethylen-Copolymerisate enthalten sind.
- 10 2. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
 - a) einem oder mehreren Vinylestern und
 - b) Ethylen und gegebenenfalls
 - 15 c) einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren.
3. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate
20 vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% Ethylen enthalten, bezogen auf die Gesamtmasse der Vinylester-Ethylen-Copolymerisate.
4. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester-Ethylen-Copolymerisate
25 Glasübergangstemperaturen T_g von -15 bis 20°C haben.
5. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Vinylester a) Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen eingesetzt werden.
30
6. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester a) ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen.
35

7. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vinylester-Ethylen-Copolymerisate ein oder mehrere Copolymerisate eingesetzt werden aus der Gruppe umfassend Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und einem oder mehreren Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Copolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen und Vinylchlorid.
8. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasern natürliche, modifizierte natürliche oder künstliche Fasern eingesetzt werden.
9. Faserhaltige Betonzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Stahlfasern, Glasfasern, Carbonfasern und Fasern aus Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid und Cellulosefasern und modifizierte Cellulosefasern.
10. Verwendung der faserhaltigen Betonzusammensetzungen aus Anspruch 1 bis 9 für die Herstellung von Industrieböden, Betonstraßen, Bodenplatten, Wänden, Rammpfählen, Betonfertigteilen, Betonplatten, Elementwänden oder zur Hangsicherung oder im Tunnel- oder Minenbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/050114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B24/26 C04B28/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/106934 A1 (KRUSSE LEON [AU]) 27 September 2007 (2007-09-27) page 2, line 11 - page 9, line 3 page 11, lines 24-28 page 15	1-10
X	EP 0 347 092 A2 (REDLAND ROOF TILES LTD [GB]) 20 December 1989 (1989-12-20) page 13; example 5	1,2,5-10
X	DE 28 56 764 A1 (PERLMOOSER ZEMENTWERKE AG) 12 July 1979 (1979-07-12) cited in the application page 31; example 6	1-10
	-/--	

☒ 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

30 April 2010

Date of mailing of the international search report

11/05/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/050114

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 0 769 482 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 23 April 1997 (1997-04-23) examples 1,10,11 claim 7 -----	1-10
X	EP 0 431 600 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 12 June 1991 (1991-06-12) pages 2-7 -----	1-10
X	DE 196 20 817 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 27 November 1997 (1997-11-27) pages 4-6 -----	1-9
X	DE 31 10 658 A1 (HOECHST AG [DE]) 21 October 1982 (1982-10-21) pages 5-6 -----	1,2,5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/050114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007106934 A1	27-09-2007	DE 202007018759 U1 EP 2007696 A1 GB 2451017 A KR 20080106508 A US 2009085253 A1	16-04-2009 31-12-2008 14-01-2009 08-12-2008 02-04-2009
EP 0347092 A2	20-12-1989	AU 628346 B2 AU 3621089 A DE 68914517 D1 DE 68914517 T2 DK 282289 A GB 2220934 A IE 61867 B1 JP 2084303 A JP 2977205 B2 US 5106557 A US 5108679 A	17-09-1992 14-12-1989 19-05-1994 28-07-1994 12-12-1989 24-01-1990 30-11-1994 26-03-1990 15-11-1999 21-04-1992 28-04-1992
DE 2856764 A1	12-07-1979	AT 359907 B FR 2413340 A1 US 4340510 A	10-12-1980 27-07-1979 20-07-1982
EP 0769482 A1	23-04-1997	AT 208747 T CN 1154347 A DE 69616939 D1 DE 69616939 T2 NO 964407 A TW 391950 B	15-11-2001 16-07-1997 20-12-2001 20-06-2002 18-04-1997 01-06-2000
EP 0431600 A1	12-06-1991	DE 69010854 D1 DE 69010854 T2 US 5192366 A	25-08-1994 09-03-1995 09-03-1993
DE 19620817 A1	27-11-1997	AT 190598 T CA 2255919 A1 CN 1219922 A CZ 9803806 A3 WO 9744289 A1 EP 0902769 A1 HU 9903955 A2 JP 3418406 B2 JP 2000500731 T KR 20000015871 A PL 330082 A1 RU 2166514 C2 TW 394754 B	15-04-2000 27-11-1997 16-06-1999 17-03-1999 27-11-1997 24-03-1999 28-06-2001 23-06-2003 25-01-2000 15-03-2000 26-04-1999 10-05-2001 21-06-2000
DE 19620817 A1		US 6166113 A	26-12-2000
DE 3110658 A1	21-10-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/050114

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C04B24/26 C04B28/02

ADD.

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/106934 A1 (KRUSSE LEON [AU]) 27. September 2007 (2007-09-27) Seite 2, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 3 Seite 11, Zeilen 24-28 Seite 15	1-10
X	EP 0 347 092 A2 (REDLAND ROOF TILES LTD [GB]) 20. Dezember 1989 (1989-12-20) Seite 13; Beispiel 5	1,2,5-10
X	DE 28 56 764 A1 (PERLMOOSER ZEMENTWERKE AG) 12. Juli 1979 (1979-07-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 31; Beispiel 6	1-10
	----- -/--	



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

30. April 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, Irene

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 769 482 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 23. April 1997 (1997-04-23) Beispiele 1,10,11 Anspruch 7 -----	1-10
X	EP 0 431 600 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 12. Juni 1991 (1991-06-12) Seiten 2-7 -----	1-10
X	DE 196 20 817 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 27. November 1997 (1997-11-27) Seiten 4-6 -----	1-9
X	DE 31 10 658 A1 (HOECHST AG [DE]) 21. Oktober 1982 (1982-10-21) Seiten 5-6 -----	1,2,5-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/050114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007106934 A1	27-09-2007	DE 202007018759 U1 EP 2007696 A1 GB 2451017 A KR 20080106508 A US 2009085253 A1	16-04-2009 31-12-2008 14-01-2009 08-12-2008 02-04-2009
EP 0347092 A2	20-12-1989	AU 628346 B2 AU 3621089 A DE 68914517 D1 DE 68914517 T2 DK 282289 A GB 2220934 A IE 61867 B1 JP 2084303 A JP 2977205 B2 US 5106557 A US 5108679 A	17-09-1992 14-12-1989 19-05-1994 28-07-1994 12-12-1989 24-01-1990 30-11-1994 26-03-1990 15-11-1999 21-04-1992 28-04-1992
DE 2856764 A1	12-07-1979	AT 359907 B FR 2413340 A1 US 4340510 A	10-12-1980 27-07-1979 20-07-1982
EP 0769482 A1	23-04-1997	AT 208747 T CN 1154347 A DE 69616939 D1 DE 69616939 T2 NO 964407 A TW 391950 B	15-11-2001 16-07-1997 20-12-2001 20-06-2002 18-04-1997 01-06-2000
EP 0431600 A1	12-06-1991	DE 69010854 D1 DE 69010854 T2 US 5192366 A	25-08-1994 09-03-1995 09-03-1993
DE 19620817 A1	27-11-1997	AT 190598 T CA 2255919 A1 CN 1219922 A CZ 9803806 A3 WO 9744289 A1 EP 0902769 A1 HU 9903955 A2 JP 3418406 B2 JP 2000500731 T KR 20000015871 A PL 330082 A1 RU 2166514 C2 TW 394754 B	15-04-2000 27-11-1997 16-06-1999 17-03-1999 27-11-1997 24-03-1999 28-06-2001 23-06-2003 25-01-2000 15-03-2000 26-04-1999 10-05-2001 21-06-2000
DE 19620817 A1		US 6166113 A	26-12-2000
DE 3110658 A1	21-10-1982	KEINE	