

(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  
4. Dezember 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/145532 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C04B 28/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/055960

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Mai 2008 (15.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 024 964.2 30. Mai 2007 (30.05.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-  
Platz 4, 81737 Munich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONIN, Klaus  
[DE/DE]; Seltenhornstr. 1, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; 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, 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, PG,  
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.

(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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2008/145532 A2

(54) Title: PRODUCTION OF SOLID MATERIALS BASED ON HYDRAULICALLY SETTING COATING AGENTS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON FESTMASSEN AUF BASIS VON HYDRAULISCH ABBINDENDEN BESCHICH-  
TUNGSMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing solid materials having an air content of  $\leq 16$  vol. % in relation to the  
total volume of solid materials, characterised in that hydraulically setting coating agents containing at least one cationic protective  
colloid are applied to an undersurface by means of mechanical methods using compressed air with air quantity factors of up to 100  
or by manual methods.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Festmassen mit einem Luftgehalt von  
 $\leq 16,0$  Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen, dadurch gekennzeichnet, dass hydraulisch abbindende Be-  
schichtungsmittel enthaltend ein oder mehrere kationische Schutzkolloide nach maschinellen Verfahren unter Einsatz von Druckluft  
mit Luftmengenfaktoren von bis 100 oder per Handverfahren auf einen Untergrund aufgetragen werden.

## **Herstellung von Festmassen auf Basis von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Festmassen auf Basis von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln sowie die mit dem Verfahren erhältlichen Festmassen.

Für die Herstellung von Festmassen auf Basis von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln wie beispielsweise Beton oder Mörtel sind maschinelle Verfahren wie auch Handverfahren gebräuchlich. Die Eigenschaften der Festmassen hängen allerdings wesentlich von der Art und Ausgestaltung ihrer Herstellung ab.

Bei den Handverfahren werden die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel beispielsweise mit einer Kelle auf den Untergrund aufgetragen. Bei maschinellen Verfahren werden die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel in einer Förderleitung einer Spritzdüse zugeführt, mit der die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel auf den jeweiligen Untergrund aufgetragen werden. Maschinelle Verfahren wie beispielsweise das Trocken- bzw. Nassspritzverfahren sind in DIN18551 beschrieben. Beim Trockenspritzverfahren werden hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel in Form von Trockenmischungen eingesetzt und in der Spritzdüse mit Wasser angemacht. Beim Nassspritzverfahren werden wässrige hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel eingesetzt. In der Spritzdüse können den hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln beim Nassspritzverfahren wie beim Trockenspritzverfahren weitere Additive wie beispielsweise Abbindebeschleuniger zugesetzt werden. Nach Abbinden der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel werden die Festmassen erhalten.

Die Festigkeit der Festmassen hängt beispielsweise vom Luftgehalt bzw. von der Dichte der Festmassen ab und korreliert mit der statistischen Verteilung der Luftporendurchmesser (Luftporenverteilung). Die Festigkeit der Festmassen kann gesteigert werden, indem die wässrigen Beschichtungsmittel bei Anwendung nach dem Spritzverfahren mit Druckluft durch die Spritzdüse

gepresst werden, so dass die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden und schließlich beim Aufprall auf dem Untergrund einen starken Rückprall erfahren. Infolge des Rückpralls entweicht ein Teil der Luft aus den hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln und die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln werden verdichtet. Zudem ändert sich auch die Luftporenverteilung in den hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln. Insgesamt führt der Aufprall zu einer Steigerung der Festigkeit der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln. Die Beschleunigung von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln mit Druckluft kann mit dem Luftmengenfaktor quantifiziert werden:

$$\text{Luftmengenfaktor} = (\text{Druckluftvolumen}/t) / (\text{Betonvolumen}/t)$$

Die Variable t steht in der Formel des Luftmengenfaktors für eine Zeitangabe. Der Luftmengenfaktor ist eine dimensionslose Kennzahl und nimmt bei maschinellen Verfahren üblicherweise Werte von 144 bis 240 an.

Die mit Druckluft und den genannten Luftmengenfaktoren applizierten hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel führen zu Festmassen, die gegenüber nach dem Handverfahren hergestellten Festmassen einen um ca. 5% geringeren Luftgehalt und folglich eine entsprechend höhere Dichte haben. Des Weiteren hat der Einsatz von Druckluft einen sehr starken Einfluss auf die Luftporenverteilung in den hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln bzw. in den entsprechenden Festmassen. So haben in Festmassen, die nach dem Handverfahren hergestellten wurden, meist über 40% der Luftporen einen Durchmesser im Bereich von 500 bis 50000 nm. Dahingegen haben in Festmassen, die nach dem Spritzverfahren mit den o.g. Luftmengenfaktoren hergestellt wurden, meist erheblich weniger als 35% der Luftporen einen Durchmesser von 500 bis 50000 nm.

Allerdings führt die Anwendung von Druckluft mit den o.g. Luftmengenfaktoren in den Spritzverfahren auch dazu, dass die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel in Folge des Auf-

pralls auf dem Untergrund zu einem erheblichen Teil wieder vom Untergrund abfallen (Rückprall) und als nutzloser Abfall von der Baustelle entfernt und entsorgt werden müssen. Der Rückprall beträgt meist mehr als 20 Prozent des Auftrags. Ein weiterer Nachteil ist der hohe apparative und energetische Aufwand, der mit dem Einsatz von Druckluft für derartig hohe Luftmengenfaktoren verbunden ist.

Das Handverfahren bietet zwar den Vorteil, dass kaum ein Rückprall entsteht und der apparative Aufwand gering ist. Wie oben schon diskutiert weist das Handverfahren gegenüber den maschinellen Verfahren unter Einsatz von Druckluft mit den o.g. Luftmengenfaktoren aber den Nachteil auf, dass mit den Handverfahren in Folge des geringen Aufpralls nur Festmassen erhältlich sind, die eine geringere Dichte, einen höheren Luftgehalt, eine andere Luftporenverteilung und damit eine geringere Festigkeit haben.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, Handverfahren und maschinelle Verfahren zur Herstellung von Festmassen auf Basis von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln bereit zu stellen, bei denen nur ein geringer Rückprall auftreten soll und durch die zugleich Festmassen zugänglich sein sollen, die in ihren Eigenschaften den nach maschinellen Verfahren unter Anwendung von Luftmengenfaktoren von 144 bis 240 erhältlichen Festmassen entsprechen.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise im Wesentlichen dadurch gelöst, dass hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel eingesetzt wurden, die ein oder mehrere kationische Schutzkolloide enthalten. Mit den erfindungsgemäßen hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln werden nach dem maschinellen Verfahren mit Luftmengenfaktoren von 10 bis 100 oder dem Handverfahren Festmassen mit Eigenschaften erhalten, wie sie bisher nur bei Anwendung von maschinellen Verfahren und Luftmengenfaktoren von 144 bis 240 zugänglich waren. Auf Grund der niedrigen Luftmengenfaktoren bei Anwendung des erfindungsgemäßen maschinellen Verfahrens erfahren die hydraulisch abbindenden Be-

schichtungsmittel auf dem Untergrund nur einen geringen Aufprall, so dass auch nur ein sehr geringer Rückprall entsteht.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Festmassen mit einem Luftgehalt von  $\leq 16,0$  Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen, dadurch gekennzeichnet, dass hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel enthaltend ein oder mehrere kationische Schutzkolloide nach maschinellen Ver-  
10 fahren unter Einsatz von Druckluft mit Luftmengenfaktoren von 10 bis 100 oder per Handverfahren auf einen Untergrund aufgetragen werden.

Beim maschinellen Verfahren werden Luftmengenfaktoren von vorzugsweise 10 bis 50, besonders bevorzugt von 10 bis 25 und am  
15 meisten bevorzugt von 12 bis 20 gewählt. Der Abstand der Spritzdüse von der Auftragsfläche beträgt bevorzugt von 1,50 m bis 0,50 m, besonders bevorzugt von 0,80 bis 1,20 m. Die Auftragsdicke der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel beträgt üblicherweise 5 bis 40 cm. Für das maschinelle Verfahren  
20 können beispielsweise Spritzmaschinen oder Spritzroboter eingesetzt werden.

Das Handverfahren erfolgt beispielsweise durch Anwerfen der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel mit einer Kelle  
25 auf einen Untergrund, wie es beispielsweise in DIN V 18550 beschrieben ist.

Geeignete kationische Schutzkolloide sind Polymere mit kationischer Ladung. Solcher Polymere sind beispielsweise in E.W. Flick, Water-Soluble Resins - an Industrial Guide, Noyes  
30 Publications, Park Ridge, N.J., 1991 beschrieben. Bevorzugt werden Polymere, welche kationische Monomereinheiten enthalten, besonders bevorzugt Monomereinheiten mit quarternären Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen und Phosphoniumgruppen. Am  
35 meisten bevorzugt werden Homo- oder Mischpolymerisate von einem oder mehreren kationischen Monomeren aus der Gruppe umfassend Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), Diallyldiethylammoniumchlorid (DADEAC), (3-Methacryloxy)propyltri-

methyllummoniumchlorid (MPTAC), (3-Methacryloxy)-  
ethyltrimethylammoniumchlorid (METAC), (3-Methacrylamido)pro-  
pyltrimethyl-ammoniumchlorid (MAPTAC), 2-Dimethylamino-  
ethylmethacrylat oder 3-Dimethylaminopropylmethacrylamid  
5 (DMAEMA oder DMAPMA bei  $\text{pH} \leq 5$  protonierte Spezies).

Im Allgemeinen enthalten die kationischen Schutzkolloide 20  
bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, besonders be-  
vorzugt 100 Gew.-%, kationische Monomereinheiten, bezogen auf  
10 das Gesamtgewicht des kationischen Schutzkolloids. Geeignete  
nichtionische, copolymerisierbare Monomere sind Vinylester mit  
1 bis 15 C-Atomen im Carbonsäurerest, wie Vinylacetat, Vinyl-  
propionat, Vinyldodecanoat; Acrylamid, Hydroxyethyl(meth)-  
acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Ester der Methacrylsäure  
15 und Acrylsäure mit Alkoholen mit 4 bis 13 C-Atomen, Polyalky-  
lenglykol-(meth)acrylate mit  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyleneinheiten und  
Molekulargewichten von 350 bis 2000 g/mol, sowie N-Vinylpyrro-  
lidon, N-Vinylcaprolactam, Acryloxypropyltrialkoxy- und Meth-  
acryloxypropyltrialkoxysilane, Vinyltrialkoxysilane und Vinyl-  
20 methyldialkoxysilane und/oder Mischungen der genannten nicht-  
ionischen Comonomere.

Bevorzugt werden kationische Schutzkolloide mit einem K-Wert  
(Bestimmung in Anlehnung an DIN 53726, 1 Gew.-% in Wasser,  
25  $25^\circ\text{C}$ , Ubbelohde-Viskosimeter) von 10 bis 250, besonders bevor-  
zugt 25 bis 130. Die Änderung zur DIN 53726, der Norm für die  
Bestimmung der Viskosität von PVC im Ubbelohde Viskosimeter,  
besteht darin, dass als Lösungsmittel anstatt Cyclohexanon  
Wasser eingesetzt wird. Die Höppler-Viskosität der kationi-  
30 schen Schutzkolloide beträgt 1 bis 50 mPas, vorzugsweise 1 bis  
25 mPas, am meisten bevorzugt 1 bis 15 mPas (jeweils Bestim-  
mung mit der Methode nach Höppler bei  $20^\circ\text{C}$  gemäß DIN 53015).

Die Herstellung von kationischen Schutzkolloiden ist bei-  
35 spielsweise aus DE-A 102006007282 bekannt und kann beispiels-  
weise durch freie radikalische Polymerisation in wässriger Lö-  
sung, in Lösungsmittelgemischen oder in Gegenwart von Salzen,  
beispielsweise auch in Fällungspolymerisation, beispielsweise

durch polymeranaloge Reaktion in Lösung oder Lösungsmittelgemischen, beispielsweise in Suspension oder beispielsweise durch inverse Emulsionspolymerisation erfolgen.

5 Vorzugsweise enthalten die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel ein oder mehrere Polymerisate auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere (Basispolymerisate) sowie gegebenenfalls nichtionische Schutzkolloide und/oder nichtionische Emulgatoren.

10

Für die Herstellung des Basispolymerisats geeignete Monomere sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene oder Vinylhalogenide.

15

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® oder VeoVa10® (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Beispiele für Olefine und Diene sind Ethylen, Propylen und 1,3-Butadien. Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol. Ein geeignetes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid.

20

25

30

35

Beispiele für als Basispolymerisat geeignete Homo- und Mischpolymerisate sind Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und

Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate.

5 Bevorzugt werden Vinylacetat-Homopolymerisate; Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester mit 1 bis 15 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylpropionat, Vinyldodecanoat, Vinylester von alpha-  
10 verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9®, VeoVa10®, VeoVa11®; Mischpolymerisate von Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-  
15 Ethylhexylacrylat; und Mischpolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyllaurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 13 C-Atomen, sowie 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butyl-  
20 acrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten;  
Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid; wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-%  
25 aufaddieren.

30 Bevorzugt werden auch (Meth)acrylsäureester-Polymerisate, wie Mischpolymerisate von n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat oder Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen;  
Styrol-(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat;  
35 Vinylacetat-(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen;

Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate;

wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

5

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur Tg von -50°C bis +50°C, vorzugsweise -30°C bis +10°C resultiert. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:  $1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + \dots + x_n/Tg_n$ , wobei  $x_n$  für den Massenbruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und Tgn die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. Tg-Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

10

15

20

Die Herstellung der Basispolymerisate erfolgt in wässrigem Medium und bevorzugt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren - wie beispielsweise in DE-A 102006007282 beschrieben. Die Basispolymerisate fallen dabei in Form von wässrigen Dispersionen an und können nach gängigen Trocknungsverfahren zu entsprechenden in Wasser redispergierbaren Pulver überführt werden.

25

Vorzugsweise werden Mischungen von kationischen Schutzkolloiden und Basispolymerisaten eingesetzt. Derartige Mischungen werden im Folgenden als kationisch stabilisierte Polymerisate bezeichnet. Verfahren zur Herstellung der kationisch stabilisierten Polymerisaten sind beispielsweise aus DE-A 102006007282 bekannt. Kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen werden beispielsweise erhalten, indem die Polymerisation zur Herstellung der Basispolymerisate in Gegenwart von kationischen Schutzkolloiden durchgeführt wird. Kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen können auch hergestellt werden, indem

30

35

wässrige Dispersionen von Basispolymerisaten mit kationischen Schutzkolloiden gemischt werden. Die kationischen Schutzkolloide können hierbei in fester oder flüssiger Form oder als wässrige Lösung, wässrige Emulsion oder wässrige Dispersion eingesetzt werden. Kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen sind auch erhältlich, indem kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von in Wasser redispergierbaren Pulvern mit Wasser redispergiert werden.

10 Kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von in Wasser redispergierbaren Pulvern werden beispielsweise erhalten, indem wässrige Dispersionen des Basispolymerisats getrocknet werden, wobei die kationischen Schutzkolloide vor, während oder nach der Trocknung zugegeben werden können. Die kationischen Schutzkolloide können dabei auch in Kombination mit nichtionischen Schutzkolloiden oder in Kombination mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Geeignete nichtionische Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylpyrrolidone, Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Poly(meth)acrylamid. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten.

Das kationisch stabilisierte Polymerisat enthält das kationische Schutzkolloid, gegebenenfalls in Kombination mit nichtionischem Schutzkolloid und/oder nichtionischem Emulgator, in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf die polymeren Bestandteile der kationisch stabilisierten Polymerisate. Kationisch stabilisierte Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von vorzugsweise von 10 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%.

Typische Rezepturen für hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel enthalten 15 bis 30 Gew.-% Zement, insbesondere Port-

land-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphat- oder Hochofenzement. Ein weiterer Bestandteil sind 50 bis 90 Gew.-% Füllstoffe wie Quarzsand, Kies, carbonatische Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Talkum, Leichtfüllstoffe, Hohlkugeln, puzzolanisch reagierende Füllstoffe wie Flugasche, Metakaolin, Mikrosilika, und Gummischnipsel. Des Weiteren werden 0,00005 bis 1,25 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,75 Gew.-% kationische Schutzkolloide eingesetzt. Gegebenenfalls werden 0,1 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% Basispolymerisate in Form in Wasser redispergierbaren Pulvern oder in Form von wässrigen Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, eingesetzt. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf 100 Gew.-% Trockenmasse der Rezeptur. Zur Herstellung der polymermodifizierten hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel werden vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Zements, eingesetzt.

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel können durch Zugabe von Zusatzmitteln verbessert werden. In bevorzugten Ausführungsformen der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln enthaltene Zusatzmittel sind beispielsweise 0,1 bis 8 Gew.-% Abbindebeschleuniger, wie beispielsweise Aluminiumsalze, Aluminate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate oder Alkalihydroxide. Des Weiteren können Pigmente, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel, Weichmacher, Flugasche, disperse Kieselsäure, Fließmittel, Luftporenmittel zur Steuerung der Betonrohddichte oder Pumpenhilfsmittel zur Verbesserung der Pumpbarkeit zugesetzt werden.

Die Herstellung der hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel ist an keine spezielle Vorgehensweise oder Mischvorrichtung gebunden und kann beispielsweise in einem Betonmischer oder einem Fertigbetonmischwerk erfolgen. Die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel können fertig gemischt an die Baustelle geliefert werden. Aus den Bestandteilen der Rezeptur

können auch Trockenmischungen hergestellt werden, die erst auf der Baustelle durch Zugabe von Wasser zu hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln umgesetzt werden.

- 5 Beispiele für hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel sind Beton, Mörtel, wie beispielsweise Fugenmörtel, Fliesenkleber, Selbstverlaufmassen, Estrich, Putzen oder Spachtelmassen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Festmassen mit einem Luftgehalt von  $\leq 16,0$  Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen, erhältlich durch Auftragen von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln auf einen Untergrund, dadurch gekennzeichnet, dass die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel ein oder mehrere kationische Schutzkolloide  
15 enthalten und nach maschinellen Verfahren unter Einsatz von Druckluft mit Luftmengenfaktoren von 10 bis 100 oder per Handverfahren auf einen Untergrund aufgetragen werden.

20 Die Festmassen haben einen Luftgehalt von vorzugsweise kleiner 15,5%, besonders bevorzugt von 5 bis 15%, ganz besonders bevorzugt von 7 bis 14% und am meisten bevorzugt von 10 bis 13,5%, die Angaben in % sind jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen.

25 Die Festmassen enthalten Luftporen mit einem Luftporendurchmesser von 500 bis 50000 nm zu einem Anteil von vorzugsweise  $\leq 35\%$ , besonders bevorzugt  $\leq 25\%$  und am meisten bevorzugt  $\leq 15\%$ , jeweils bezogen auf die Gesamtzahl der in den Festmassen vorhandenen Luftporen.

30 Bevorzugt sind ebenso Festmassen, deren Anteil an Luftporen mit einem Luftporendurchmesser von  $\leq 500$  nm vorzugsweise  $\geq 60\%$ , besonders bevorzugt  $\geq 70\%$  und am meisten bevorzugt  $\geq 80\%$  ist, jeweils bezogen auf die Gesamtzahl der in den Festmassen  
35 vorhandenen Luftporen.

Bevorzugt sind ebenso Festmassen, in denen maximal 35% der Luftporen einen Durchmesser von 500 bis 50000 nm und mindes-

tens 60% der Luftporen einen Durchmesser von  $\leq 500$  nm aufweisen.

5 Bei Anwendung des Handverfahrens weisen die Festmassen Dichten von vorzugsweise 2050 bis 2300 kg/cm<sup>3</sup> auf, besonders bevorzugt von 2070 bis 2200 kg/cm<sup>3</sup>, ganz besonders bevorzugt von 2080 bis 2150 kg/cm<sup>3</sup> und am meisten bevorzugt von 2090 bis 2150 kg/cm<sup>3</sup>. Bei Anwendung des maschinellen Verfahrens weisen die  
10 Festmassen Dichten von vorzugsweise 2130 bis 2400 kg/cm<sup>3</sup> auf, besonders bevorzugt von 2150 bis 2400 kg/cm<sup>3</sup>, ganz besonders bevorzugt von 2160 bis 2300 kg/cm<sup>3</sup> und am meisten bevorzugt von 2170 bis 2300 kg/cm<sup>3</sup>.

15 Die erfindungsgemäßen Festmassen weisen in Folge ihres geringen Luftgehalts, ihrer Luftporenverteilung und ihrer hohen Dichte eine hohe Druckfestigkeit auf.

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

Herstellung der Festmassen:

25 Beispiel 1 (Bsp. 1): Handverfahren:  
Es wurden sämtliche Bestandteile der unter Beispiel 2 angegebenen Rezeptur in einen 100 l Betonmischer (Zyklus Z 75 Gleichlaufzwangsmischer) gegeben und durch 2 minütiges Rühren gleichmäßig gemischt. Nach 8 minütigem Stehenlassen wurde die  
30 Mischung nochmals für 1 min gerührt und währenddessen mit Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensat versetzt. Das so erhaltene hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel wurde nach DIN 196 per Hand mit einer Kelle in eine Schalung (Länge/Höhe/ Breite = 70cm/40cm/70cm) gegeben. Nach 28 Tagen Lagerung bei 23 °C  
35 und 50 %iger Luftfeuchtigkeit wurde die Festmasse aus der Schalung entnommen und der anwendungstechnischen Ausprüfung unterzogen.

Beispiel 2 (Bsp. 2): Maschinelles Verfahren:

Zunächst wurden Wasser, Sand, Kies und Portlandzement CEM I 42,5 in den in der Rezeptur angegebenen Mengen in einen 100 l Betonmischer (Zyklus Z 75 Gleichlaufzwangsmischer) gegeben und durch 2-minütiges Rühren gleichmäßig gemischt. Nach 8-minütige Stehenlassen wurde die Mischung nochmals für 1 min gerührt und währenddessen mit der angegebenen Menge an Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensat versetzt, wodurch die Nassbetonmischung erhalten wurde.

10

Des Weiteren wurde die wässrige Dispersion des kationisch stabilisierten Polymerisats in einem Ultratorax Rührer unter Normalbedingungen nach DIN50014 vorgelegt und unter Rühren mit der wässrigen Dispersion von Aluminiumsulfat versetzt. Nach Rühren für weitere 5,0 min wurde das Additiv erhalten.

15

Unter Anwendung des Nassspritzverfahrens wurde das Additiv der Nassbetonmischung in der Spritzdüse (Nassspritzdüse NW 50 der Firma Mayco) zugemischt. Die hydraulisch abbindende Masse wurde unter Einsatz von Druckluft mit einem Luftmengenfaktor von 18,4 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 108 m<sup>3</sup>/h in eine Schalung (Länge/Höhe/Breite = 70cm/40cm/70cm) gegossen. Der Abstand der Spritzdüse vom Untergrund betrug 80 cm. Nach 28 Tagen Lagerung bei 23 °C und 50 %iger Luftfeuchtigkeit wurde die Festmasse aus der Schalung entnommen und der anwendungstechnischen Ausprüfung unterzogen.

20

25

Rezeptur für das hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel:

962 kg Sand (bis 4,0 mm Korndurchmesser)

30

643 kg Kies (4,0 bis 8,0 mm Korndurchmesser)

450 kg Portlandzement CEM I 42,5

0,23 kg Melaminsulfonat-Formaldehyd-Kondensat (Fließmittel)  
(Sika Addiment FM/F, Handelsname der Firma Sika)

136 kg Wasser

35

45 kg wässrige Dispersion von Aluminiumsulfat (FG = 50 %)

45 kg wässrige Dispersion des kationisch stabilisierten Polymerisats (FG = 50 %) bestehend aus einer wässrigen Dispersion eines Vinylacetat-Ethylen-

Copolymerisats mit einer Tg von  $-5^{\circ}\text{C}$ , das bezogen auf das Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisat 10 Gew.-% Polytrimethylammonium-propyl-methacrylamid-chlorid enthält.

5

Vergleichsbeispiel 1 (VBsp. 1):

Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die Nassbetonmischung mit 156 kg Wasser angemacht und es wurde keine wässrige Dispersion des kationischen Polymerisats zugesetzt.

10

Vergleichsbeispiel 2 (VBsp. 2):

Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die Nassbetonmischung mit 146 kg Wasser angemacht und an Stelle der wässrigen Dispersion des kationischen Polymerisats wurden 45 kg einer wässrigen Dispersion eines polyvinylalkoholstabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und einer Tg von  $-7^{\circ}\text{C}$  eingesetzt.

15

Vergleichsbeispiel 3 (VBsp. 3):

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Nassbetonmischung mit 156 kg Wasser angemacht und es wurde keine wässrige Dispersion des kationischen Polymerisats zugesetzt. Bei der Durchführung des Nassspritzverfahrens wurde Druckluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $1080\text{ m}^3/\text{h}$  und mit einem Luftmengenfaktor von 175 eingesetzt.

20

25

Vergleichsbeispiel 4 (VBsp. 4):

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Nassbetonmischung mit 146 kg Wasser angemacht und an Stelle der wässrigen Dispersion des kationischen Polymerisats wurden 45 kg einer wässrigen Dispersion eines polyvinylalkoholstabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und einer Tg von  $-7^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Bei der Durchführung des Nassspritzverfahrens wurde Druckluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $1080\text{ m}^3/\text{h}$  und mit einem Luftmengenfaktor von 175 eingesetzt.

30

35

Vergleichsbeispiel 5 (VBsp. 5):

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde bei der Durchführung des Nassspritzverfahrens Druckluft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1080 m<sup>3</sup>/h und mit einem Luftmengenfaktor von 175 eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 6 (VBsp. 6):

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Nassbetonmischung mit 156 kg Wasser angemacht und es wurde keine wässrige Dispersion des kationischen Polymerisats zugesetzt.

Vergleichsbeispiel 7 (VBsp. 7):

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Nassbetonmischung mit 146 kg Wasser angemacht und an Stelle der wässrigen Dispersion des kationischen Polymerisats wurden 45 kg einer wässrigen Dispersion eines polyvinylalkoholstabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und einer Tg von -7 °C eingesetzt.

Tabelle 1: Übersicht über Verfahrensparameter der Beispiele und Vergleichsbeispiele:

	Verfahren	Druckluft [m <sup>3</sup> /h]	Luftmengenfaktor
Bsp. 1	Hand	-	0
VBsp. 1	Hand	-	0
VBsp. 2	Hand	-	0
VBsp. 3	maschinell	1080	175
VBsp. 4	maschinell	1080	180
VBsp. 5	maschinell	1080	186
VBsp. 6	maschinell	108	17,7
VBsp. 7	maschinell	108	17,9
Bsp. 2	maschinell	108	18,4

Bestimmung des Luftgehalts der Festmassen:

Der Luftgehalt der Festmassen der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde nach DIN 66133 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Bestimmung der Dichte der Festmassen:

Die Dichten der aus den nach den Beispielen sowie den Vergleichsbeispielen erhaltenen Festmassen wurde nach DIN EN 196 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

Bestimmung der Druckfestigkeit Festmassen:

Aus den nach den Beispielen sowie den Vergleichsbeispielen erhaltenen Festmassen wurden jeweils zylindrische Bohrkern mit einer Grundfläche von 200 mm und einer Höhe von 100 mm gezogen und gemäß DIN EN 196 auf ihre Druckfestigkeit hin geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

15

Bestimmung des Rückpralls:

Die in Beispiel 2 und den Vergleichsbeispielen 3, 4 und 5 beschriebenen, hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel wurden nach dem Nassspritzverfahren unter Anwendung der entsprechenden, in Tabelle 1 aufgeführten Werte für die Strömungsgeschwindigkeiten und Luftmengenfaktoren auf einen vertikalen Untergrund bestehend aus Beton aufgetragen. Der Abstand der Spritzdüse vom Untergrund betrug 80 cm. Die vom Untergrund abgefallene Menge an hydraulisch abbindendem Beschichtungsmittel wurde jeweils ausgewogen und durch die jeweilige Masse der auf den Untergrund gespritzten Menge an hydraulisch abbindendem Beschichtungsmittel dividiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 festgehalten.

20

25

30

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens fast kein Rückprall entsteht (Tabelle 2, Beispiel 2). Dahingegen entsteht bei Einsatz von Druckluft mit hohen Werten für die Luftmengenfaktoren in erheblichem Umfang Rückprall, der als Abfall entsorgt werden muss (Tabelle 2, Vergleichsbeispiele 3 bis 5).

35

Tabelle 2:

	Luftgehalt [%]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Rückprall [%]
Bsp. 1	13,1	2104	41,6	-
VBsp. 1	16,7	1942	26,5	-
VBsp. 2	17,9	2030	38,0	-
VBsp. 3	12,2	2177	49,0	18,1
VBsp. 4	11,1	2223	54,3	14,5
VBsp. 5	12,0	2181	55,6	15,3
VBsp. 6	16,1	2042	32,6	2,6
VBsp. 7	17,4	2115	43,2	1,6
Bsp. 2	12,5	2175	49,3	1,5

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass bei Anwendung des erfindungs-  
 5 gemäßen maschinellen Verfahrens Festmassen mit einem Luftge-  
 halt, einer Dichte bzw. einer Druckfestigkeit erhalten wird  
 (Tabelle 2, Beispiele 2), wie sie bisher nur beim Auftragen  
 von nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln unter Einsatz  
 von Druckluft mit hohen Luftmengenfaktoren erreichbar waren  
 10 (Tabelle 2, Vergleichsbeispiele 3 bis 5). Ein Vergleich des  
 Luftgehalts, der Dichte bzw. der Druckfestigkeit des Beispiels  
 2 mit den entsprechenden Werten der Vergleichsbeispiele 6 bzw.  
 7 macht deutlich, dass mit nicht erfindungsgemäßen Beschich-  
 15 tungsmitteln bei Anwendung des maschinellen Verfahrens mit  
 niedrigen Luftmengenfaktoren keine Festmassen mit hohen Druck-  
 festigkeiten, hohen Dichten bzw. geringen Luftgehalten zugäng-  
 lich sind. Auch beim erfindungsgemäßen Handverfahren (Tabelle  
 2, Beispiel 1) wird eine Festmasse mit einer erheblich höheren  
 Druckfestigkeit bzw. höheren Dichte und einem geringeren Luft-  
 20 gehalt erhalten wie bei Einsatz nicht erfindungsgemäßer Be-  
 schichtungszusammensetzungen nach dem Handverfahren (Tabelle  
 2, Vergleichsbeispiele 1 und 2).

Bestimmung der Luftporenverteilung der Festmassen:  
 Die Luftporenverteilung der Festmassen wurde nach DIN 66133 mittels der Quecksilberintrusionsporosometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5

Tabelle 3: Luftporenverteilung:

	Luftporengehalt G [%] in Abhängigkeit vom Luftporendurchmesser d [nm]:		
	G(d < 500)	G(500 ≤ d ≤ 50000)	G(d > 50000)
Bsp. 1	80,3	13,9	5,8
VBsp. 1	53,5	39,2	7,3
VBsp. 2	46,8	46,2	7,0
VBsp. 3	88,9	5,8	5,3
VBsp. 4	86,0	8,5	5,5
VBsp. 5	81,6	10,9	7,5
Bsp. 2	83,3	9,8	6,9

10 Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Luftporenverteilungen der erfindungsgemäßen Festmassen unabhängig vom Applikationsverfahren immer analog sind. So führt die Applikation von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln per Hand (Beispiel 1) oder maschinell unter Anwendung eines hohen Luftmengenfaktors (Vergleichsbeispiel 5) oder eines niedrigen Luftmengenfaktors (Beispiel 2) immer zu parallelen Verteilungen. Die erfindungsgemäßen Festmassen weisen Luftporenverteilungen auf (Beispiele 1 und 2) wie sie bisher bei Auftragen von nicht erfindungsgemäßen hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln nur unter Anwendung hoher Luftmengenfaktoren erreichbar waren (Vergleichsbeispiele 3 und 4). Bei Applikation von nicht erfindungsgemäßen hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln nach dem Handverfahren, d.h. bei einem Verfahren, bei der Luftmengenfaktor einen Wert von Null annimmt, werden hingegen Festmassen erhalten, die zu sehr großem Anteil Luftporen im Bereich von 500 bis 50000 nm haben (Vergleichsbeispiele 1 und 2).

15

20

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Festmassen mit einem Luftgehalt von  $\leq 16,0$  Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen, dadurch gekennzeichnet, dass hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel enthaltend ein oder mehrere kationische Schutzkolloide nach maschinellen Verfahren unter Einsatz von Druckluft mit Luftmengenfaktoren von 10 bis 100 oder per Handverfahren auf einen Untergrund aufgetragen werden.  
5
2. Verfahren zur Herstellung von Festmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel zusätzlich ein oder mehrere Polymerisate auf Basis von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene oder Vinylhalogenide enthält.  
15
3. Verfahren zur Herstellung von Festmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als hydraulisch abbindende Beschichtungsmittel Beton, Mörtel, Fliesenkleber, Selbstverlaufsmassen, Estrich, Putzen oder Spachtelmassen eingesetzt werden.  
25
4. Festmassen mit einem Luftgehalt von  $\leq 16,0$  Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Festmassen, erhältlich durch Auftragen von hydraulisch abbindenden Beschichtungsmitteln auf einen Untergrund, dadurch gekennzeichnet, dass die hydraulisch abbindenden Beschichtungsmittel ein oder mehrere kationische Schutzkolloide enthalten und nach maschinellen Verfahren unter Einsatz von Druckluft mit Luftmengenfaktoren von 10 bis 100 oder per Handverfahren auf einen Untergrund aufgetragen werden.  
30  
35

5. Festmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Festmassen Luftporen mit einem Luftporendurchmesser von 500 bis 50000 nm zu einem Anteil von  $\leq 35\%$ , bezogen auf die Gesamtzahl der in den Festmassen vorhandenen Luftporen, enthalten.
- 5
6. Festmassen nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Festmassen Luftporen mit einem Luftporendurchmesser von  $\leq 500$  nm zu einem Anteil von  $\geq 60\%$ , bezogen auf die Gesamtzahl der in den Festmassen vorhandenen Luftporen, enthalten.
- 10
7. Festmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Festmassen Luftporen mit einem Luftporendurchmesser von 500 bis 50000 nm zu einem Anteil von  $\leq 35\%$  und von  $\leq 500$  nm zu einem Anteil von  $\geq 60\%$ , jeweils bezogen auf die Gesamtzahl der in den Festmassen vorhandenen Luftporen, enthalten.
- 15
8. Festmassen nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Festmassen bei Anwendung des Handverfahrens Dichten von 2050 bis 2300 kg/cm<sup>3</sup> aufweisen.
- 20
9. Festmassen nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Festmassen bei Anwendung des maschinellen Verfahrens Dichten von 2130 bis 2400 kg/cm<sup>3</sup> aufweisen.
- 25