



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 008 970 A1** 2007.08.30

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 008 970.7**

(22) Anmeldetag: **23.02.2006**

(43) Offenlegungstag: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 16/08** (2006.01)  
**C04B 16/12** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:  
**Kautz, Holger, Dr., 63450 Hanau, DE; Schattka, Jan  
Hendrik, Dr., 63454 Hanau, DE; Löhden, Gerd, Dr.,  
63457 Hanau, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Additive Baustoffmischungen mit nichtionischen Emulgatoren**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von polymeren Mikropartikeln mit nichtionischen Emulgatoren in hydraulisch abbindenden Baustoffgemischen zur Verbesserung deren Frost- bzw. Frost-Tauwechsel-Beständigkeit.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von polymeren Mikropartikeln in hydraulisch abbindenden Baustoffgemischen zur Verbesserung deren Frost- bzw. Frost-Tauwechsel-Beständigkeit.

**[0002]** Beton als wichtiger Baustoff ist nach DIN 1045 (07/1988) definiert als künstlicher Stein, der aus einem Gemisch von Zement, Betonzuschlag und Wasser, gegebenenfalls auch mit Betonzusatzmitteln und Betonzusatzstoffen, durch Erhärten entsteht. Beton ist u.a. eingeteilt in Festigkeitsgruppen (BI-BII) und Festigkeitsklassen (B5-B55). Beim Zumischen von gas- oder schaubildenden Stoffen entsteht Porenbeton bzw. Schaumbeton (Römpf Lexikon, 10.Aufl., 1996, Georg Thieme Verlag).

**[0003]** Der Beton hat zwei zeitabhängige Eigenschaften. Erstens erfährt er durch die Austrocknung eine Volumenabnahme, die als Schwinden bezeichnet wird. Der größte Teil des Wassers wird jedoch als Kristallwasser gebunden. Beton trocknet nicht, er bindet ab, d.h., der zunächst dünnflüssige Zementleim (Zement und Wasser) steift an, erstarrt und wird schließlich fest, je nach Zeitpunkt und Ablauf der chemisch-mineralogischen Reaktion des Zements mit dem Wasser, der Hydratation. Durch das Wasserbindevermögen des Zements kann der Beton, im Gegensatz zum gebrannten Kalk, auch unter Wasser erhärten und fest bleiben. Zweitens verformt sich Beton unter Last, das so genannte Kriechen.

**[0004]** Der Frost-Tau-Wechsel bezeichnet den klimatischen Wechsel von Temperaturen um den Gefrierpunkt von Wasser. Insbesondere bei mineralisch gebundenen Baustoffen wie Beton ist der Frost-Tau-Wechsel ein Schädigungsmechanismus. Diese Werkstoffe besitzen eine poröse, kapillare Struktur und sind nicht wasserdicht. Wird eine solche, mit Wasser getränkte Struktur Temperaturen unter 0°C ausgesetzt, so gefriert das Wasser in den Poren. Durch die Dichteanomalie des Wassers dehnt sich das Eis nun aus. Dadurch kommt es zu einer Schädigung des Baustoffs. In den sehr feinen Poren kommt es aufgrund von Oberflächeneffekten zu einer Erniedrigung des Gefrierpunktes. In Mikroporen gefriert Wasser erst unter -17°C. Da sich durch Frost-Tau-Wechsel auch der Werkstoff selbst ausdehnt und zusammenzieht, kommt es zusätzlich zu einem kapillaren Pumpeffekt, der die Wasseraufnahme, und damit indirekt die Schädigung weiter steigert. Für die Schädigung ist somit die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel entscheidend.

**[0005]** Für den Widerstand des Betons gegen Frost und Frost-Tauwechsel bei gleichzeitiger Einwirkung von Taumitteln sind die Dichtigkeit seines Gefüges, eine bestimmte Festigkeit der Matrix und das Vorhan-

densein eines bestimmten Porengefüges maßgebend. Das Gefüge eines zementgebundenen Betons wird von Kapillarporen (Radius: 2 µm-2 mm) bzw. Gelporen (Radius: 2-50 nm) durchzogen. Darin enthaltenes Porenwasser unterscheidet sich in seiner Zustandsform in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Während Wasser in den Kapillarporen seine gewöhnlichen Eigenschaften beibehält, klassifiziert man in den Gelporen nach kondensiertem Wasser (Mesoporen: 50 nm) und adsorptiv gebundenem Oberflächenwasser (Mikroporen: 2 nm), deren Gefrierpunkte beispielsweise weit unter -50°C liegen kann [M.J.Setzer, Interaction of water with hardened cement paste, "Ceramic Transactions" 16 (1991) 415-39]. Das hat zur Folge, dass selbst bei tiefen Abkühlungen des Betons ein Teil des Porenwassers ungefroren bleibt (metastabiles Wasser). Bei gleicher Temperatur ist aber der Dampfdruck über Eis geringer als der über Wasser. Da Eis und metastabiles Wasser gleichzeitig nebeneinander vorliegen, entsteht ein Dampfdruckgefälle, das zu einer Diffusion des noch flüssigen Wassers zum Eis und zu dessen Eisbildung führt, wodurch eine Entwässerung der kleineren bzw. eine Eisansammlung in den größeren Poren stattfindet. Diese Wasserverteilung infolge Abkühlung findet in jedem porigen System statt und ist maßgeblich von der Art der Porenverteilung abhängig.

**[0006]** Die künstliche Einführung von mikrofeinen Luftporen im Beton erzeugt also in erster Linie so genannte Spannungsräume für expandierendes Eis und Eiswasser. In diesen Poren kann gefrierendes Porenwasser expandieren bzw. internen Druck und Spannungen von Eis und Eiswasser auffangen, ohne dass es zu Mikrorissbildungen und damit zu Frostschäden am Beton kommt. Die prinzipielle Wirkungsweise solcher Luftporensysteme ist im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Frostschädigung von Beton in einer Vielzahl von Übersichten beschrieben worden [Schulson, Erland M. (1998) Ice damage to concrete. CRREL Special Report 98-6; S.Chatterji, Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents, "Cement & Concrete Composites" 25 (2003) 759-65; G.W.Scherer, J.Chen & J.Valenza, Methods for protecting concrete from freeze damage, US-Patent 6,485,560 B1 (2002); M.Pigeon, B.Zuber & J.Marchand, Freeze/thaw resistance, "Advanced Concrete Technology" 2 (2003) 11/1-11/17; B.Erlin & B.Mather, A new process by which cyclic freezing can damage concrete – the Erlin/Mather effect, "Cement & Concrete Research" 35 (2005) 1407-11].

**[0007]** Voraussetzung für eine verbesserte Beständigkeit des Betons bei Frost- und Tauwechsel ist, dass der Abstand jedes Punktes im Zementstein von der nächsten künstlichen Luftpore einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Dieser Abstand wird auch als Abstandsfaktor oder "Powers spacing factor" be-

zeichnet [T.C.Powers, The air requirement of frost-resistant concrete, "Proceedings of the Highway Research Board" 29 (1949) 184-202]. Laborprüfungen haben dabei gezeigt, dass ein Überschreiten des kritischen "Power spacing factor" von 500  $\mu\text{m}$  zu einer Schädigung des Betons bei Frost- und Tauwechsel führt. Um dies bei beschränktem Luftporengehalt zu erreichen, muss der Durchmesser der künstlich eingeführten Luftporen daher kleiner 200-300  $\mu\text{m}$  sein [K.Snyder, K.Natesaiyer & K.Hover, The stereological and statistical properties of entrained air voids in concrete: A mathematical basis for air void systems characterization) "Materials Science of Concrete" VI (2001) 129-214].

**[0008]** Die Bildung eines künstlichen Luftporensystems hängt maßgeblich von der Zusammensetzung und der Kornformität der Zuschläge, der Art und Menge des Zements, der Betonkonsistenz, dem verwendeten Mischer, der Mischzeit, der Temperatur, aber auch von der Art und Menge des Luftporenbildners ab. Unter Berücksichtigung entsprechender Herstellungsregeln lassen sich deren Einflüsse zwar beherrschen, jedoch kann es zu einer Vielzahl von ungewünschten Beeinträchtigungen kommen, was letztendlich dazu führt, dass der gewünschte Luftgehalt im Beton über- oder unterschritten werden kann und somit die Festigkeit oder den Frostwiderstand des Betons negativ beeinflusst.

**[0009]** Solche künstlichen Luftporen lassen sich nicht direkt dosieren, sondern durch die Zugabe von so genannten Luftporenbildnern wird die durch das Mischen eingetragene Luft stabilisiert [L.Du & K.J.Folliard, Mechanism of air entrainment in concrete "Cement & Concrete Research" 35 (2005) 1463-71]. Herkömmliche Luftporenbildner sind zu meist tensidartiger Struktur und brechen die durch das Mischen eingeführte Luft zu kleinen Luftbläschen mit einem Durchmesser möglichst kleiner 300  $\mu\text{m}$  und stabilisieren diese im feuchten Betongefüge. Man unterscheidet dabei zwischen zwei Typen.

**[0010]** Der eine Typ – z.B. Natriumoleat, das Natriumsalz der Abietinsäure oder Vinsolharz, einem Extrakt aus Kiefernwurzeln – reagiert mit dem Calciumhydroxid der Porenlösung im Zementleim und fällt als unlösliches Calciumsalz aus. Diese hydrophoben Salze reduzieren die Oberflächenspannung des Wassers und sammeln sich an der Grenzfläche zwischen Zementkorn, Luft und Wasser. Sie stabilisieren die Mikrobläschen und finden sich daher im aushärtenden Beton an den Oberflächen dieser Luftporen wieder.

**[0011]** Der andere Typ – z.B. Natriumlaurylsulfat (SDS) oder Natriumdodecylphenylsulfonat – bildet dagegen mit Calciumhydroxid lösliche Calciumsalze, die aber ein anormales Lösungsverhalten zeigen. Unter einer gewissen kritischen Temperatur zeigen

diese Tenside eine sehr geringe Löslichkeit, oberhalb dieser Temperatur sind sie sehr gut löslich. Durch eine bevorzugtes Ansammeln an der Luft-Wasser-Grenzschicht verringern sie ebenfalls die Oberflächenspannung, stabilisieren somit die Mikrobläschen und sind bevorzugt an den Oberflächen dieser Luftporen im ausgehärteten Beton wiederzufinden.

**[0012]** Bei der Verwendung dieser Luftporenbildner nach dem Stand der Technik treten eine Vielzahl von Probleme auf [L.Du & K.J.Folliard, Mechanism of air entrainment in concrete "Cement & Concrete Research" 35 (2005) 1463-71. Beispielsweise können längere Mischzeiten, unterschiedliche Mischerdrehzahlen, veränderte Dosierabläufe bei den Transportbetonen dazu führen, dass die stabilisierte Luft (in den Luftporen) wieder ausgetrieben wird.

**[0013]** Die Beförderung von Betonen mit verlängerten Transportzeiten, schlechter Temperierung und unterschiedlichen Pump- und Fördereinrichtungen, sowie das Einbringen dieser Betone einhergehend mit veränderter Nachbearbeitung, Ruckelverhalten und Temperaturbedingungen kann einen zuvor eingestellten Luftporengehalt signifikant verändern. Das kann im schlimmsten Fall bedeuten, dass ein Beton die erforderlichen Grenzwerte einer bestimmten Expositions-kategorie nicht mehr erfüllt und somit unbrauchbar geworden ist [EN 206-1 (2000), Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity].

**[0014]** Der Gehalt an feinen Stoffen im Beton (z.B. Zement mit unterschiedlichem Alkaligehalt, Zusatzstoffe wie Flugasche, Silikastaub, oder Farbzusätze) beeinträchtigt die Luftporenbildung ebenfalls. Auch können Wechselwirkungen mit entschäumend wirkenden Fließmitteln auftreten, die somit Luftporen austreiben, aber auch zusätzlich unkontrolliert einführen können.

**[0015]** Als Nachteil des Einbringens von Luftporen ist außerdem zu sehen, daß die mechanische Festigkeit des Betons mit steigendem Luftgehalt abnimmt.

**[0016]** All diese die Herstellung von frostbeständigen Beton erschwerenden Einflüsse lassen sich vermeiden, wenn das erforderliche Luftporensystem nicht durch o.g. Luftporenbildner mit tensidartiger Struktur erzeugt wird, sondern der Luftgehalt durch das Zumischen bzw. feste Dosieren von polymeren Mikropartikeln (Mikrohohlkugeln) herrührt [H.Sommer, A new method of making concrete resistant to frost and de-icing salts, "Betonwerk & Fertigteiltechnik" 9 (1978) 476-84]. Da die Mikropartikel zumeist Partikelgrößen kleiner 100  $\mu\text{m}$  aufweisen, lassen sie sich im Betongefüge auch feiner und gleichmäßiger als künstlich eingeführte Luftporen verteilen. Dadurch reichen bereits geringe Mengen für einen ausreichenden Widerstand des Betons gegen Frost- und

Tauwechsel aus.

**[0017]** Die Verwendung von solchen polymeren Mikropartikeln zur Verbesserung der Frost- und Frost-Tauwechsel-Beständigkeit von Beton ist entsprechend dem Stand der Technik bereits bekannt [vgl. DE 22 290 94 A1, US 4,057,526 B1, US 4,082,562 B1, DE 30 267 19 A1]. Die darin beschriebenen Mikropartikel haben Durchmesser von mindestens 10 µm (üblicherweise deutlich größer) und besitzen luft- bzw. gasgefüllte Hohlräume. Das schließt ebenfalls poröse Partikel ein, die größer 100 µm sein können und eine Vielzahl an kleineren Hohlräumen und/oder Poren besitzen können.

**[0018]** Bei der Verwendung von hohlen Mikropartikeln zur künstlichen Luftporenbildung im Beton erwiesen sich zwei Faktoren nachteilig für die Durchsetzung dieser Technologie auf dem Markt aus. Zum einen sind die Herstellungskosten von Mikrohohlkugeln nach dem Stand der Technik zu hoch, und zum anderen ist nur mit relativ hohen Dosierungen eine zufrieden stellende Resistenz des Betons gegenüber Frost- und Tauwechseln zu erzielen. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein Mittel zur Verbesserung der Frost- bzw. Frost-Tauwechsel-Beständigkeit für hydraulisch abbindende Baustoffmischungen bereitzustellen, welches auch bei relativ geringen Dosierungen seine volle Wirksamkeit entfaltet. Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin, die mechanische Festigkeit der ausgehärteten Baumischung durch dieses Mittel nicht oder nicht wesentlich zu beeinflussen.

**[0019]** Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln in hydraulisch abbindenden Baustoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel durch nichtionische Emulgatoren stabilisiert werden.

**[0020]** Überraschend wurde gefunden, dass durch nichtionische Emulgatoren die Schaumbildungsneigung sowohl in der Dispersion als auch in der Baustoffmischung deutlich reduziert werden konnte.

**[0021]** Eine verminderte Schaumbildungsneigung ist deshalb von Vorteil, weil somit weniger Luft in die Baustoffmischungen eingetragen wird, was wiederum zu einer geringeren Beeinträchtigung der mechanischen Festigkeit der ausgehärteten Baustoffmischung führt.

**[0022]** Nichtionische Emulgatoren sind grenzflächenaktive Stoffe (Tenside) mit einer ungeladenen, im neutralen pH-Bereich keine Ionenladung tragenden, polaren, hydrophilen, wasserlöslich machenden Gruppe(n), die an Grenzflächen adsorbiert und oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration zu neutralen Micellen aggregiert.

**[0023]** Bevorzugt werden die verwendeten nichtionischen Emulgatoren ausgewählt sind aus der Gruppe der Emulgatoren, deren hydrophile Gruppe(n) zu den Alkoholen, Aminoxyden, oder (Oligo)oxyalkylenen oder deren Mischungen gehören.

**[0024]** Bevorzugt werden aus der Alkohol-Gruppe die Alkylpolyglucoside, Saccharoseester, Sorbitanester, Acetylendiole, Alkandiole und Fettsäure-N-methylglucamide.

**[0025]** Bevorzugt aus der Gruppe der Aminoxyde werden die Alkyldimethylaminoxide.

**[0026]** Besonders bevorzugt werden aus der (Oligo)oxyalkylen-Gruppe die (Oligo)oxyethylen-Gruppen (Polyethylenglycol-Gruppen). Hierzu zählen insbesondere Fettalkoholpolyglycolether (Fettalkoholethoxylate), Alkylphenolpolyglycolether sowie Fettsäureethoxylate, Fettaminethoxylate, ethoxylierte Triglyceride und Mischether (beidseitig alkylierte Polyethylenglycolether).

**[0027]** Bei makromolekularen Emulgatoren gibt es zahlreiche Möglichkeiten, ein oder mehrere hydrophilen Blöcke anzuordnen. Bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Blockcopolymeren.

**[0028]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Blockcopolymere (der Begriff Blockcopolymer steht hier für Polymere, deren Moleküle aus, vorzugsweise linear, verknüpften Blöcken bestehen, wobei die Blöcke direkt miteinander verbunden sind und wobei der Begriff Block einen Abschnitt eines Polymermoleküls meint, der mehrere monomere Einheiten umfaßt, die wenigstens ein gemeinsames Merkmal besitzen, das in den unmittelbar angrenzenden Abschnitten nicht auftritt) können Zweiblockcopolymere, Dreiblockcopolymere oder auch mehr als drei Blöcke umfassende Multiblockcopolymere sein. Vorzugsweise sind sie unvernetzt.

**[0029]** Symbolisiert man einen Polymerblock der Sorte A mit A und einen Polymerblock der Sorte B mit B und hat man Initiator-, gegebenenfalls Moderator- und Abbruchreste unberücksichtigt, so kommen als erfindungsgemäß einsetzbare Blockcopolymere beispielsweise in Betracht: lineare Systeme wie A-B, A-B-A, B-A-B oder  $(A-B)_n$ , sternförmige Systeme wie  $A(B)_n$ ,  $B(A)_n$  oder  $(A)_n-B-A-(B)_m$ , dendrimere Systeme wie  $((A)_n-B)_m A$ ,  $((B)_n-A)_m B$ ,  $((A)_m-B)_n A_p B$  oder  $((B)_m-A)_n B_p A$  oder kammförmige Systeme wie  $((A)_n-A(B))_q$ , oder  $((B)_n-B(A))_q$ , wobei m, n, p und q ganze Zahlen größer 1 symbolisieren.

**[0030]** Beispiele für hydrophobe Blöcke sind Poly(propylenoxid), Poly(Siloxane) und Poly(alkan)e.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen nichtionischen Emulgatoren werden eingesetzt in Mengen von <5

Gew%, besonders bevorzugt von <3 Gew% und am bevorzugtesten <1 Gew% bezogen auf den Polymergehalt der Mikropartikel.

**[0032]** Die erfindungsgemäßen Mikropartikel können vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden und weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 5000 nm auf; besonders bevorzugt ist eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 2000 nm. Am meisten bevorzugt sind mittlere Teilchengrößen von 250 bis 1000 nm.

**[0033]** Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgt zum Beispiel durch Auszählung einer statistisch signifikanten Menge an Partikeln anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen.

**[0034]** Bei der Herstellung durch Emulsionspolymerisation werden die Mikropartikel in Form einer wäßrigen Dispersion erhalten. Entsprechend erfolgt der Zusatz der Mikropartikel zur Baustoffmischung vorzugsweise ebenfalls in dieser Form, wobei insbesondere nichtionische Emulgatoren in der Dispersion enthalten sind.

**[0035]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Mikropartikeln werden nichtionische Emulgatoren der Dispersion während oder nach der Herstellung zugefügt.

**[0036]** Derartige Mikropartikel sind entsprechend dem Stand der Technik bereits bekannt und in den Druckschriften EP 22 633 B1, EP 73 529 B1 sowie EP 188 325 B1 beschrieben. Außerdem werden diese Mikropartikel unter dem Markennamen RO-PAQUE® von der Fa. Rohm & Haas kommerziell vertrieben. Diese Produkte fanden bislang hauptsächlich ihre Verwendung in Tinten und Farben zur Verbesserung der Deckfähigkeit und Lichtundurchlässigkeit (Opazität) von Anstrichen oder Drucken auf Papier, Pappen und anderen Materialien.

**[0037]** Bei der Herstellung und in der Dispersion sind die Hohlräume der Mikropartikel wassergefüllt. Ohne die Erfindung dahingehend einzuschränken wird davon ausgegangen, daß das Wasser die Partikel beim Abbinden der Baustoffmischung – zumindest teilweise – verliert, wonach entsprechend gas- bzw. luftgefüllte Hohlkugeln vorliegen.

**[0038]** Dieser Vorgang findet z.B. auch bei der Verwendung solcher Mikropartikel in Anstrichfarben statt.

**[0039]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die eingesetzten Mikropartikel aus Polymereteilchen, die einen mit Hilfe einer wässrigen Base gequollen Polymerkern (A) und mindestens eine Polymerhülle bzw. Schale (B) besitzen.

**[0040]** Der Kern (A) des Partikels enthält eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Carbonsäure-(Derivat-)Monomere die eine Quellung des Kerns ermöglichen; diese Monomere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Crotonsäure und deren Mischungen. Acrylsäure und Methacrylsäure sind besonders bevorzugt.

**[0041]** Die Schale (B) besteht überwiegend aus nicht-ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Als solche werden bevorzugt Styrol, Butadien, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, C1-C12-Alkylester der (Meth)acrylsäure oder Mischungen daraus eingesetzt.

**[0042]** Die Herstellung dieser polymeren Mikropartikel durch Emulsionspolymerisation sowie deren Quellung mit Hilfe von Basen wie z.B. Alkali- oder Alkalihydroxide sowie Ammoniak oder einem Amin werden ebenfalls in den europäischen Patentschriften EP 22 633 B1, EP 735 29 B1 sowie EP 188 325 B1 beschrieben.

**[0043]** Es können Kern-Schale Teilchen dargestellt werden, die ein- oder mehrschalig aufgebaut sind, oder deren Schalen einen Gradienten aufweisen, sich die Zusammensetzung ausgehend vom Kern bis zur Schale entweder schrittweise oder in Form eines Gradienten ändert.

**[0044]** Der Polymergehalt der eingesetzten Mikropartikel kann – abhängig z.B. vom Durchmesser, dem Kern/Schale-Verhältnis und der Effizienz der Quellung – bei 2 bis 98 Gew.-% liegen.

**[0045]** Erfindungsgemäß werden die wassergefüllten, polymeren Mikropartikel in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls möglich, die wassergefüllten Mikropartikel direkt als Feststoff der Baustoffmischung zuzugeben. Dazu werden die Mikropartikel beispielsweise mit Calciumdichlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) koaguliert und durch dem Fachmann bekannte Methoden (z.B. Filtration, Zentrifugieren, Sedimentieren und Dekantieren) aus der wässrigen Dispersion isoliert und die Partikel anschließend getrocknet, wodurch der wasserhaltige Kern durchaus erhalten bleiben kann.

**[0046]** Die wassergefüllten Mikropartikel werden der Baustoffmischung in einer bevorzugten Menge von 0,01 bis 5 Vol%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Vol%, zugegeben. Die Baustoffmischung – zum Beispiel in Form von Beton oder Mörtel kann hierbei die üblichen hydraulisch abbindenden Bindemittel wie z.B. Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten.

[0047] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikropartikel kann der Lufteintrag in die Baustoffmischung außerordentlich niedrig gehalten werden.

[0048] An Beton wurden z.B. Verbesserungen der Druckfestigkeiten von über 35 % festgestellt, verglichen mit Beton, der mit herkömmlicher Luftporenbildung erhalten wurde.

[0049] Höhere Druckfestigkeiten sind auch und vor allem in sofern von Interesse, als der für die Festigkeitsentwicklung erforderliche Gehalt an Zement im Beton verringert werden kann, wodurch der Preis pro m<sup>3</sup> Beton signifikant gesenkt werden kann.

### Patentansprüche

1. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln in hydraulisch abbindenden Baustoffmischungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mikropartikel durch nichtionische Emulgatoren stabilisiert werden.

2. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Gruppe der verwendeten nichtionischen Emulgatoren zu den Alkoholen, Aminoxiden oder (Oligo)oxyalkylenen oder deren Mischungen gehören.

3. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden in Mengen von <5 Gew% bezogen auf den Polymergehalt der eingesetzten Mikropartikel.

4. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden in Mengen von <3 Gew% bezogen auf den Polymergehalt der eingesetzten Mikropartikel.

5. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden in Mengen von <1 Gew% bezogen auf den Polymergehalt der eingesetzten Mikropartikel.

6. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel aus Polymerteilchen bestehen, die einen mit Hilfe einer wässrigen Base gequollenen Polymerkern (A) auf Basis eines ungesättigten Carbonsäure-(Derivat-)Monomers sowie eine Polymerhülle (B) auf Basis eines nichtionischen, ethylenisch ungesättigten

Monomers enthalten.

7. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten Carbonsäure-(derivat-)monomere gewählt sind aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Crotonsäure.

8. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionischen, ethylenisch ungesättigten Monomere aus Styrol, Butadien, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, C1-C12-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure bestehen.

9. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel einen Polymergehalt von 2 bis 98 Gew.-% aufweisen.

10. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 5000 nm besitzen.

11. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 2000 nm besitzen.

12. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel eine mittlere Teilchengröße von 250 bis 1000 nm besitzen.

13. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel in einer Menge von 0.01 bis 5 Vol.-% bezogen auf die Baustoffmischung, eingesetzt werden.

14. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel in einer Menge von 0.1 bis 0.5 Vol.-% bezogen auf die Baustoffmischung, eingesetzt werden.

15. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Baustoffmischungen aus einem Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe Zement, Kalk, Gips und Anhydrit, bestehen.

16. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Baustoff-

mischungen um Beton oder Mörtel handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen