



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 008 965 A1** 2007.08.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 008 965.0**

(22) Anmeldetag: **23.02.2006**

(43) Offenlegungstag: **30.08.2007**

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

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

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

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Additive Baustoffmischungen mit Mikropartikeln verschiedener Größe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von polymeren Mikropartikeln verschiedener Größe 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 sogenannte 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 Wasserumverteilung 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 sogenannte 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 μm 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 μm 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] Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Beständigkeit einer Baustoffmischung gegen Frost bzw. Frost/Tau-Wechsel zu beurteilen.

[0009] Eine davon ist die optische Beurteilung der Oberfläche einer Probe, die einer definierten Frost/Tau-Belastung ausgesetzt wurde. Die Schädigung der Oberfläche wird mit einer anhand von Vergleichsproben definierten Skala (etwa von 0 = keine Schädigung bis 5 = sehr starke Schädigung) eingestuft, so daß ein qualitativer Vergleich möglich ist. Dieser Zahlenwert wird als Abwitterungsfaktor bezeichnet.

[0010] 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.

[0011] Solche künstlichen Luftporen lassen sich nicht direkt dosieren, sondern durch die Zugabe von sogenannten 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 μm und stabilisieren diese im feuchten Betongefüge. Man unterscheidet dabei zwischen zwei Typen.

[0012] Der eine Typ – z.B. Natriumoleat, das Natriumsalz der Abietinsäure oder Vinsolharz, einem Extrakt aus Kiefernwurzeln – reagiert mit dem Calcium-

hydroxid 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.

[0013] Der andere Typ – z.B. Natrium-laurylsulfat (SDS) oder Natriumdodecylphenylsulfonat – bildet dagegen mit Calciumhydroxid lösliche Calciumsalze, die aber ein anomales 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.

[0014] 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.

[0015] 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].

[0016] 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.

[0017] Als Nachteil des Einbringens von Luftporen ist außerdem zu sehen, daß die mechanische Festigkeit des Betons mit steigendem Luftgehalt abnimmt.

[0018] All diese die Herstellung von frostbeständi-

gen 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 µm 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.

[0019] 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.

[0020] 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. Es 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, welche auch bei relativ geringen Dosierungen seine volle Wirksamkeit entfaltet. Eine weitere Aufgabe bestand darin, die mechanische Festigkeit der Baustoffmischung durch dieses Mittel nicht oder nicht wesentlich zu beeinträchtigen. Desweiteren sollte der Abwitterungsfaktor verbessert werden.

[0021] Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln in hydraulisch abbindenden Baustoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Sorten Mikropartikel verwendet werden die eine unterschiedlichen mittleren Teilchendurchmesser aufweisen.

[0022] Mikropartikel verwendet werden die eine unterschiedlichen mittleren Teilchendurchmesser aufweisen.

[0023] Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße

erfolgt zum Beispiel durch Auszählung einer statistisch signifikanten Menge an Partikeln anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen.

[0024] Die eingesetzten Mikropartikel können dabei von gleicher Art sein, und sich lediglich in der Partikelgröße unterscheiden. Bevorzugt ist ein Unterschied der mittleren Teilchengrößen von mindestens 20%. Besonders bevorzugt ist ein Unterschied der mittleren Teilchengrößen von mindestens 50%.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können auch Partikel verschiedener Art verwendet werden. Hierbei können zum Beispiel durch Emulsionspolymerisation hergestellte Kern/Schale-Partikel, mit gequollenem Kern zusammen mit Mikrohohlkugeln mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern eingesetzt werden. Letztere sind zum Beispiel unter dem Handelsnamen Expancel (Akzo Nobel) kommerziell erhältlich.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Mikropartikel auch schon bei der Synthese mit einer mindestens bimodalen Partikelgrößenverteilung hergestellt werden.

[0027] Bevorzugt ist in allen Fällen, daß wenigstens eine der in der Mischung enthaltenen Sorten von Partikeln eine mittlere Teilchengröße von weniger als 1000 nm aufweist.

[0028] Überraschend wurde gefunden, dass durch diese Mischungen eine hervorragende Verbesserung der Beständigkeit von Baustoffmischungen gegen Frost bzw. Frost/Tau-Wechsel erreicht werden kann.

[0029] Im Gegensatz zu Luftporen, die die mechanische Festigkeit des Betons schwächen, wird beim Einsatz der erfindungsgemäßen Hohlkugelmischungen keine nennenswerte Verschlechterung beobachtet.

[0030] Im Vergleich einer Probe von mit erfindungsgemäß verschiedenen Mikropartikeln ausgerüstetem Beton und Proben, die die in der Mischung verwendeten Mikropartikel jeweils einzeln in der gleichen Menge enthielten, zeigte sich der beste Abwitterungsfaktor bei der erfindungsgemäß ausgerüsteten Probe.

[0031] Als Erklärung, die jedoch den Umfang der Erfindung nicht beschränken soll, wird angenommen, daß große Mikropartikel das in ihnen enthaltene Wasser schneller verlieren, wenn sie nicht – wie im Falle von Expancel – ohnehin von vorne herein kein Wasser enthalten. Sehr bald nach dem Erhärten der Baustoffmischung und sorgen für eine Grundfestigkeit.

[0032] Die kleineren Mikropartikel sorgen indes für einen sehr niedrigen Abstandsfaktor ("Powers spacing factor") da das durch sie eingebrachte Volumen auf sehr viele Partikel verteilt ist und so sehr gleichmäßig in der Baustoffmatrix verteilt wird.

[0033] Die Kombination dieser beiden Beiträge zeigt eine Wirkung, die über die Wirkung der separat eingesetzten Mikropartikel hinaus geht.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mikropartikel können beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden und weisen dann vorzugsweise eine Teilchengröße von 100 bis 5000 nm auf.

[0035] Auf andere Arten hergestellte und in Kombination mit diesen Mikropartikeln verwendete Mikropartikel können deutlich größere Partikeldurchmesser aufweisen. Im Falle von Expancel z.B. zwischen 20 und 150 µm.

[0036] Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgt zum Beispiel durch Vermessung und Auszählung einer statistisch signifikanten Menge an Partikeln anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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 Erhärten der Baustoffmischung – zumindest teilweise – verliert, wonach entsprechend gas- bzw. luftgefüllte Hohlkugeln vorliegen.

[0040] Dieser Vorgang findet z.B. auch bei der Verwendung solcher Mikropartikel in Anstrichfarben statt.

[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die eingesetzten Mikropartikel aus Polymereteilchen, die einen Kern (A) und mindestens eine Schale (B) besitzen, wobei die Kern/Schale-Polymereteilchen mit Hilfe einer Base gequollen wurden.

[0042] 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.

[0043] Die Schale (B) überwiegend aus nicht-ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Als solche Monomere werden bevorzugt Styrol, Butadien, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, C1-C12-Alkylester der (Meth)acrylsäure oder Mischungen daraus eingesetzt.

[0044] 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.

[0045] Es können Kern-Schale Teilchen dargestellt werden, die ein- oder mehrschalig aufgebaut sind, oder deren Schalen einen Gradienten aufweisen.

[0046] Der Polymergehalt der eingesetzten Mikropartikel kann – abhängig z.B. vom Durchmesser, dem Kern/Schale-Verhältnis und der Effizienz der Quellung – bei 2 bis 98 Vol% liegen.

[0047] Während die wassergefüllten, polymeren Mikropartikel erfindungsgemäß bevorzugt in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt werden, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung ohne weiteres möglich, die wassergefüllten Mikropartikel direkt als Feststoff der Baustoffmischung zuzugeben. Dazu werden die Mikropartikel zum Beispiel – nach dem Fachmann bekannten Methoden – koaguliert und durch übliche Methoden (z.B. Filtration, Zentrifugieren, Sedimentieren und Dekantieren) aus der wässrigen Dispersion isoliert. Das erhaltene Material kann gewaschen werden, um zu einer weiteren Erniedrigung des Tensidgehaltes zu kommen und wird anschließend getrocknet.

[0048] 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.

[0049] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikropartikel kann der Lufteintrag in die Baustoffmischung außerordentlich niedrig gehalten wer-

den.

[0050] An Beton wurden z.B. Verbesserungen der Druckfestigkeiten von über 35% festgestellt, verglichen mit Beton, der mit herkömmlicher Luftporenbildung erhalten wurde.

[0051] 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 m³ Beton signifikant gesenkt werden kann.

Patentansprüche

1. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln in hydraulisch abbindenden Baustoffmischungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass Mikropartikel verschiedener Größe verwendet werden.

2. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Mikropartikeln mit einem Durchmesser zwischen 100 nm und 150 µm verwendet werden, wobei mindestens eine der in der Mischung enthaltenen Sorten an Mikropartikeln einen Durchmesser von weniger als 1000 nm aufweist.

3. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Sorte der Mikropartikel aus Polymerteilchen bestehen, die einen mit Hilfe einer wässrigen Base gequollenen Polymerkern (A), der eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäure-(Derivat-)Monomere enthält, sowie eine Polymerhülle (B), die überwiegend aus nicht-ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren besteht, enthalten.

4. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Sorte der Mikropartikel aus gasgefüllten Polymerteilchen mit einem Durchmesser von mehr als 10 µm bestehen und mindestens eine weitere Sorte der Mikropartikel in der Mischung einen Durchmesser von weniger als 1000 nm aufweist.

5. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten Carbonsäure-(Derivat-)Monomere gewählt sind aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Crotonsäure.

6. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 3, da-

durch gekennzeichnet, dass die nicht-ionischen, ethylenisch ungesättigten Monomere aus Styrol, Butadien, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, C1-C12-Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure bestehen.

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

8. 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.

9. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikropartikel in einer Menge von 0.1 bis 0.5 Vol.-%, bezogen auf die Baustoffmischung, eingesetzt werden.

10. 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.

11. Verwendung von polymeren, einen Hohlraum aufweisenden Mikropartikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Baustoffmischungen um Beton oder Mörtel handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen