

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 940468 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **940468**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F222/00
C08F212/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.02.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.02.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.08.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.02.1993 AT 162/93

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Cement Intellectual Property Ltd., Cedar House , 41 Cedar Avenue Hamilton HM 12, Bermuda, BERMUDA, (BM)
2 •Holderchem Holding AG, Grand-Places 14 1700 Fribourg, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Albrecht, Gerhard, Österreich, ITÄVALTA, (AT)
2 •Leitner, Hubert, Österreich, ITÄVALTA, (AT)
3 •Lindenberger, Rudolf, Österreich, ITÄVALTA, (AT)
4 •Siedl, Richard, Österreich, ITÄVALTA, (AT)
5 •Werenka, Christian, Österreich, ITÄVALTA, (AT)
6 •Suter, Willi, Österreich, ITÄVALTA, (AT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Maleinihappojohdannisiin ja vinyylimonomeereihin pohjautuvat kopolymeerit
Kopolymerer på basis av maleinsyraderivat och vinylmonomerer

Maleiinihappojohdos- ja vinyylimonomeeripohjaisia kopolymeerejä, niiden valmistaminen ja käyttö. - Kopolymerer på basis av maleinsyraderivat och vinylmonomer, deras främställning och användning.

Keksinnön kohteena ovat maleiinihappojohdos- ja vinyylimonomeeripohjaiset kopolymeerit, niiden valmistaminen ja käyttö sekä kopolymeerejä sisältävät sideaineseokset ja rakennusaineet.

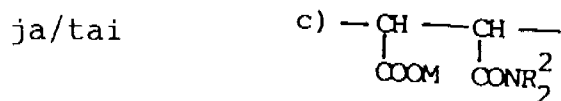
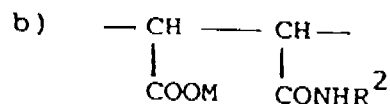
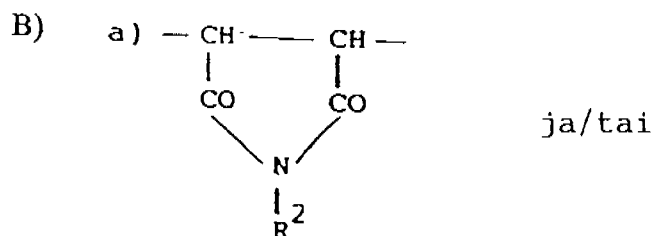
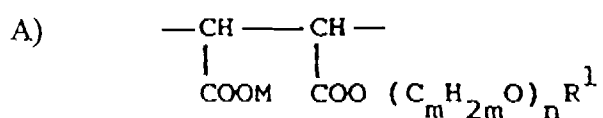
Maleiinihappoanhydridipohjaisia kopolymeerejä tunnetaan esimerkiksi patenttijulkaisuista DE-A-33 44 470 ti DE-A-38 09 964 ja niitä käytetään mm. myös lisäaineina hydraulisissa sideaineissa, esimerkiksi sementissä, anhydridissä tai kipsissä, joissa ne erityisesti lisäävät juoksevuutta työstämisen aikana tai parantavat kovettuneen rakennusaineen mekaanisia ominaisuuksia. Erityisen hyviä juoksevuusominaisuuksia on naftaliinisulfonihappo-formaldehydi-kondensaatteihin pohjautuvilla lisäaineilla, joita on kuvattu EP-A-214 412:ssa. Näillä lisäaineilla, joita kutsutaan nesteyttäjiksi, supernesteyttäjiksi, juoksutusaineiksi, dispergointiaineiksi tai vesimäärää pienentäviksi aineiksi, on kuitenkin se haitta, että sideaineseoksen juoksevuutta ei voida ylläpitää riittävän kauan. Koska betonia viedään rakennuspaikalle yhä suuremmat määrät esisekoitettuna tai kuorma-betonina, tämä työstettävyyden heikkeneminen ("slump los") suhteellisen lyhyessä ajassa muodostaa kiireellisesti ratkaistavan ongelman.

Patenttijulkaisuista EP-A-402.563 ja DE-A-41 42 388 tunnetaan maleiinihappojohdospohjaisia supernesteyttäjiä tai DE-A-42 17 181:sta melamiini- ja glyoksyylihappopohjaisia supernesteyttäjiä, jotka jo mahdollistavat sementtiseosten juoksevuusominaisuuksien tietynlaisen säätelyn. Sementtiseosten ominaisuudet eivät tosin ole käytännössä riittäviä suuriin vaatimuksiin. Osalla käytetyistä lähtöaineista on myös korkeat valmistuskustannukset.

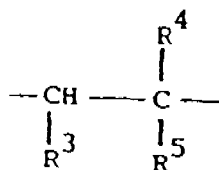
Kiintoainesuspensioita varten tarkoitettujen sideainenesteyttimien ja dispergointiaineiden osalta tavoitteena oli siten edelleen löytää parempia lisäaineita, joilla saadaan optimaalinen ominaisuuksien yhdistelmä, erityisesti juoksevuus- ja sitomisominaisuudet sekä tehokkuuden säilyminen myös pidempään säilytettäessä vesipitoisina valmisteina, sideainesuspensioita hyvin dispergoiva ja nesteyttävä vaikutus ja jotka mahdollistavat työstämisaajan säättämisen optimaalisesti ja käytännöllisesti ja jotka siitä huolimatta eivät liian paljon hidasta sitoutumista.

Nyttemmin on havaittu, että uusilla kopolymeereillä, joilla on määrätty, maleiinihappo-, maleiinihappoesteri-, maleiinihappoamidi- tai maleiinihappoimidijohdoksiin ja vinyylipolymeereihin pohjautuva koostumus, ei ole näitä haittoja ja että ne antavat sideaineiden lisäaineina halutut positiiviset ominaisuudet.

Keksinnön kohteena ovat siten kopolymeerit, jotka on rakennettu oleellisesti seuraavista rakenneosista:

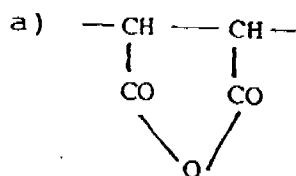


C)

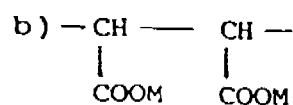


sekä mahdollisesti

D)



ja/tai



joissa:

- M: H tai kationi, kuten esimerkiksi alkali- tai maa-alkalimetalli, ammoniumryhmä tai orgaaninen aminoryhmä,
- R¹: C₁- - C₂₀-alkyyli-, C₅- - C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä
- R²: H, C₁- - C₂₀-alkyyli- tai hydroksialkyyli-, C₅- - C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, jossa yksi tai useampi H-atomi voi olla korvattu rakenneosilla -COOM, -SO₃M ja/tai PO₃M₂, sekä mahdollisesti toistuva rakenneyksikkö, jolla on yleiskaava (C_mH_{2m}O)_n R¹,
- R³: H, metyyli- tai metyleeniryhmä, joka mahdollisesti voi olla substituoitu ja joka R⁵ mukaanluettuna muodostaa 5- tai 8-jäsenisen renkaan, esimerkiksi indeenirenkaan,
- R⁴: H, metyyli- tai etyyli-ryhmä,
- R⁵: H, C₁-C₂₀-alkyyli-, C₅-C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka mahdollisesti voi olla substituoitu, alkoksikarbonyyli-ryhmä, alkoksiryhmä, alkyyli- tai aryylikarboksylaattiryhmä, karboksylaattiryhmä, hydroksialkoksikarbonyyli-ryhmä,
- m: kokonaisluku 2 - 4,
- n: kokonaisluku 0 - 100, mieluummin 1 - 20.

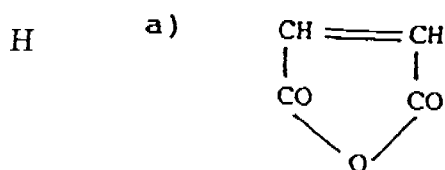
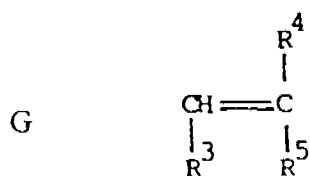
Orgaanisina aminoryhminä M mahdollisia ovat esimerkiksi mono-,

di- tai trialkyyli- tai -alkanoliamiinit, joissa on 1 - 8 C-atomia.

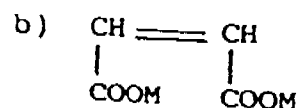
Rakenneosast A, Ba, Bb, Bc, C ja D voivat kulloinkin olla yhtenäisiä seoksia, mutta ne voivat olla myös koostumukseltaan erilaisia seoksia. Keksinnön mukaisten kopolymeerien painokeskimääräinen molekyylipaino on noin 1000 - 100 000, mieluummin noin 2000 - 50 000 g/mooli.

Suositeltua on, että keksinnön mukaisissa kopolymeereissä rakenneosaa A noin 1 - 85, erityisen mielellään 20 - 55 mooli-%, rakenneosaa B 1 - 85, erityisen mielellään 2 - 25 mooli-%, rakenneosaa C noin 1 - 90, erityisen mielellään 40 - 60 mooli-% ja rakenneosaa D 0 - 50, erityisen mielellään 1 - 10 mooli-%. Erityisen edulliseksi on osoittautunut seos, jossa on 35 - 40 mooli-% rakenneosaa A, 5 - 10 mooli-% rakenneosaa B, 50 mooli-% rakenneosaa C ja 2 - 5 mooli-% rakenneosaa D. Keksinnön mukaisessa kopolymeerissä on rakenneyksiköiden moolisudhe (A + B + D) : C erityisen edullisesti 1 : 1.

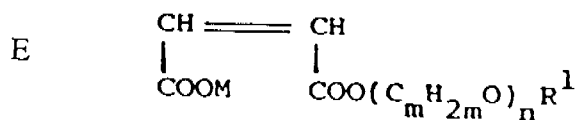
Lähtöaineita, jotka muodostavat kopolymeerissä rakenneosat C ja D, käytetään keksinnön mukaisesti vastaavina monomeereinä G ja H.



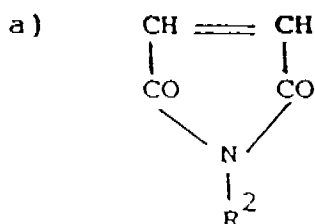
ja/tai



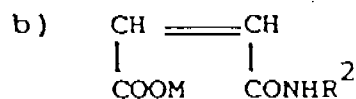
Rakenneosia A ja B voidaan sitä vastoin käyttää joko ennalta muodostettuina yksikköinä E tai F



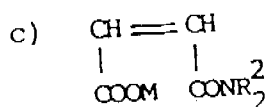
F



ja/tai



ja/tai



tai ne muodostetaan polymeroinnin aikana tai sen jälkeen polymerianalogisen reaktion kautta. Rakenneosa A koostuu monoesteröidyistä dikarboksyylihapporakenteista, joissa M on ensisijaisesti vety tai natrium, m on ensisijaisesti 2, n on ensisijaisesti 5 - 20 ja R^1 on mieluummin suora tai haarautunut, 1-3-hiiliatominen alkyyliryhmä. Erityisen suositeltuja ovat keskimääräiseltä molekyylipainoltaan 250 g/mooli ($n = 5$) - 750 g/mooli ($n = 17$) suuruiset monoesteröidyt maleiinihappoanhydridiyksiköt monometoksipolyetyleeniglykolin tai monometoksipolyetyleeni-blokki-propyleeniglykolin kanssa.

Kopolymerisaattiin jääneet anhydridiyksiköt saadaan takaisin rakenneosana D, joka keksinnön mukaisesti voi olla joko anhydridirenkaana Da) tai hydrolysoidussa muodossa Db), jolloin M on ensisijaisesti vety tai natrium.

Rakenneyksikkö B on kaavan Ba) mukaisesti 5-jäsenisenä, ensisijaisesti N-substituoituna imidirenkana, joka jo voi olla annettu kopolymerisaatin valmistamiseen käytetyn monomeerin muodossa tai joka muodostetaan keksinnön mukaisen menetelmän kuluessa saattamalla primäärisiä aminoryhmiä sisältävät yhdisteet reagoimaan maleiinihappoanhydridin anhydridiryhmän kanssa. R^2 on tällöin ensisijaisesti suora tai haarautunut C_4 - - C_{12} -alkyyli-ryhmä, sykloheksyylirengas, mahdollisesti substituoitu fenyyli- tai naftyyli-ryhmä tai suora tai haarautunut, pääteasemassa suljettu yleiskaavan $(C_mH_{2m}O)_nR^1$ mukainen polyoksiaalkyleeniglykoli, jossa kaavassa $m = 2 - 4$, $n = 0 - 100$ ja $R^1 = C_1 - C_{20}$ -alkyyli, $C_5 - C_8$ -sykloalkyyli tai aryyli. Erityisen suositeltuja ovat R^2 -ryhmät, joissa on hydrofiilisiä ryhmiä, erityisesti sulfonihapporyhmiä. Esimerkkeinä rakennosaryhmiä B tuottavista, ennalta muodostetuista monomeereistä, mainittakoon: N-fenyylimaleiini-imidi, N-(2,6-dimetyylifenyyli)-maleiini-imidi, N-hydroksietyylimaleiini-imidi, N-(4-sulfofenyyli)-maleiini-imidi. Yhdisteistä, jotka keksinnön mukaisen menetelmän kuluessa muodostavat anhydridiyksiköiden kanssa reagoidessaan rakenneosan C, esimerkkejä ovat: sykloheksyyliamiini, 2-etyyliheksyyliamiini, n-lauryyliamiini, glutamiinihappo, glysiini, morfoliini, sulfaniilihappo, tauriini, aminonaftaliinisulfonihappo, aminonaftaliinidisulfonihappo, aminoetaanifosfonihappo ja fosfaniilihappo. Rakenneyksikkö B voi kaavan Bb ja Bc mukaisesti olla myös vastaavana puoliamidina.

Monomeerit G, jotka antavat rakenneosan C, ovat ensisijaisesti sellaisia yhdisteitä, joilla on voimakas taipumus kopolymeroitua maleiinihappoanhydridin kanssa. Tällaisista monomeereistä esimerkkejä ovat: etyleeni, propyleeni, n-butyleeni, isobutyleeni, di-isobutyleeni, syklohekseeni, styreeni, alfa-metyyli-styreeni, indeeni, 4-metoksistyreeni, 4-metyylistyreeni, vinyyliaasetatti, vinyylipropionaatti, metyylivinyylieetteri, etyylivinyylieetteri, isobutyylivinyylieetteri, tetrahydroftaali-happoanhydridi, n-butyyliaakrylaatti, metyylietakrylaatti,

hydroksimetyylimetakrylaatti tai metakryylihapo.

Näitä monomeerejä tai rakenneosia voidaan mahdollisesti käyttää myös seoksena keskenään tai muiden monomeerien kanssa.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä valmistaa rakenneyksiköiden A - D karakterisoimia kopolymeerejä käyttämättä muutoin tavanomaisia orgaanisia liuottimia, jossa menetelmässä kopolymeerit saadaan yksinkertaisesti suoritettavalla menetelmällä ja korkeilla saannoilla. Kopolymeerien valmistamiseksi

- a) muodostetaan esipanos kaavan E) mukaisesta maleiinihappopuoliesteristä tai polyalkyleeniglykolimonoeetterin ja maleiinihappoanhydridin seoksesta, joka noin 100 - 140°C:ssa esteröintikatalyyttiä käytettäessä myös reagoi kaavan E mukaiseksi maleiinihappopuoliesteriksi, tai maleiinihappopuoliesterin, polyalkyleeniglykolimonoeetterin ja maleiinihappoanhydridin seoksesta,
- b) lisätään noin 40 - 120°C:ssa ja samalla sekoittaen kaavan F mukaiset monomeerikomponentit tai niiden lähtöaineet G ja mahdollisesti H sekä mahdollisesti muita polyalkyleeniglykolimonoeettereitä sekä mahdollisesti tavanomaisia polymeroinnin apuaineita,
- c) sekoitetaan seosta edelleen 40 - 150°C:ssa polymerointireaktion ja polymeerianalogisen reaktion saattamiseksi loppuun ja
- d) neutraloidaan reaktioseos tavallisesti emäksellä noin 50 - 80°C:een jäädyttämisen jälkeen ja laimennetaan vedellä haluttuun konsentraatioon.

Reaktiomedium voi olla keksinnön mukaisesti joko rakenneosan A muodostamiseen tarvittava polyalkyleeniglykolimonoeetteri tai maleiinihappoanhydridin ja polyalkyleeniglykolimonoeetterin jo suoritettussa reaktiossa muodostettu makromeerinen maleiinihappopuoliesteri tai kummankin seos. Puoliesteri muodostetaan ensisijaisesti 120 - 140°C:ssa 2 - 4 tunnin aikana käyttämällä

ensisijaisesti 0,5 - 1,0 paino-% esteröintikatalyyttiä, kuten esimerkiksi rikkihappoa tai tolueenisulfonihappoa. Reaktiomediumina voi keksinnön mukaisesti olla myös rakenneosan B muodostamisessa tarvittava suora tai haarautunut alkoksipolyalkyleeniglykoliamiini tai polyalkyleeniglykolimonoeetterin ja polyalkyleeniglykoliamiinimonoeetterin seos.

Rakenneosien A - D liittämistä varten toimitaan ensisijaisesti siten, että muodostetaan esipanos polyalkyleeniglykolimonoeetterin koko määrästä tai osasta siitä ja tämän kanssa sekoitetaan koko määrä maleiinihappoanhydridiä tai osa siitä. Sen jälkeen, kun mahdollisesti suoritettu esireaktio edellä mainituissa olosuhteissa on saatettu loppuun, säädetään polymerointilämpötila ja kopolymerointi suoritetaan lisäämällä rakenneyksiköitä C muodostavia monomeerejä, jotka mahdollisesti voivat sisältää polymeroinnin initiaattorin liuotetussa muodossa. Tämä monomeerisyöttö voi kuitenkin sisältää myös rakenneyksiköitä B tuottavia monomeerejä siinä tapauksessa, että nämä ovat keskenään sekoittuvia. Menetelmä voidaan kuitenkin suorittaa myös käyttämällä kahta erillistä monomeerilisäystä, erityisesti silloin, kun rakenneosan B polymeerianaloginen muodostaminen ei ole mahdollista sen vuoksi, että aminoyhdiste ei liukene polymerisaattiin, kuten esimerkiksi sulfaniilihappoa käytettäessä.

Polymeroinnin apuaineina tulevat kysymykseen tavanomaiset, polymerointitekniikan ammattilaisen tuntemat lisäaineet. Eri-tyisesti kysymys on tällöin polymeroinnin initiaattoreista, kuten esimerkiksi atsa-bis-isobutyronitriilistä, atsa-bis-2-metyylivaleronitriilistä, dibentsoyyliperoksidista, lauroyyliperoksidista, disykloheksyyliperoksidikarbonaatista, tert.butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatista ja tert.butyyli-perbentsoaatista, sekä polymeroinnin nopeuttajista tai aktivaattoreista, kuten esimerkiksi Na-bisulfiitista, askorbiinihaposta tai raskasmetallien suoloista, tai molekyyllipainon

säätöaineista, kuten esimerkiksi n-dodekyylimerkaptaanista, tert.dodekyylimerkaptaanista tai di-isopropyyliksantogeenidi-sulfiitista.

Polymeroinnit suoritetaan ensisijaisesti lämpötiloissa noin 40 - 120°C, erityisen mielellään 60 - 100°C:ssa. Jälkireaktion, jolla esterin, puoliamidin ja/tai imidin muodostuminen saataan loppuun, lämpötilat ovat mieluummin 100 - 150°C.

Erityisen hyvänä pidetyssä keksinnön mukaisten kopolymeerien valmistusmenetelmässä

- a) muodostetaan esipanos polyalkyleeniglykolimonoeetteristä ja maleiinihappoanhydridin moolialimäärästä,
- b) käytetään monomeerikomponenttina F seosta, joka muodostuu vastaavan amiinin polyalkyleeniglykolimonoeetteriliuoksesta, johon lisätään sekoittaen maleiinihappoanhydridiä, ja kaavan G mukainen monomeerikomponentti mahdollisesti annostellaan erillisestä syöttöastiasta kohdan a) mukaiseen esiseokseen.

Tällöin yhdistetään osa rakenneosan A muodostamiseen tarvittava polyalkyleeniglykolimonoeetteristä maleiinihappoanhydridin alimäärän kanssa. Rakenneyksikön B muodostamiseen tarvittava aminoryhmäpitoinen monomeeri, joka erityisen mielellään on N-(4-sulfofenyyli)-maleiinihappomonoamidi, muodostetaan sekoitettavassa syöttöastiassa liuottamalla 4-sulfaniilihappo, mieluummin suolana, loppuun polyglykolimäärään ja sen jälkeen lisäämällä sekoittaen maleiinihappoanhydridi. Tähän seokseen liuotetaan sen jälkeen myös polymeroinnissa tarvittava initiaattorimäärä. Sen jälkeen, kun esipanos on saatettu polymerointilämpötilaan, aloitetaan seoksen lisäys. Samanaikaisesti aloitetaan rakenneyksikön C muodostavien monomeerien tai monomeeriseoksen lisääminen erillisestä syöttöastiasta ja suoritetaan polymerointi. Polymeroinnin lopettamisen jälkeen saatetaan

polymeerianaloginen esteröinti ja amidin tai imidin muodostaminen loppuun korotetussa lämpötilassa.

Polymeroitaessa muodostuu viskoosinen reaktiomassa, joka kuitenkin on erittäin hyvin sekoitettavissa. 50 – 80°C:een jäädyttämisen jälkeen se laimennetaan tavallisesti vedellä ja neutraloidaan lipeää lisäämällä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista ennen kaikkea korkeat saannot, monomeerin pienet jäännösmäärät lopputuotteessa sekä sen yksinkertaisuus, ympäristöystävällisyys ja tekninen turvallisuus.

Kaikki käytetyt lähtöaineet ovat lopputuotteen komponentteja, minkä vuoksi lopputuote ei sisällä ei-toivottuja liuotinjäämiä. Polyalkyleeniglykolimonoeetteri toimii aluksi reaktiomediumina määrättyjen monomeerien, kuten esimerkiksi sulfofenyyylimaleiinihappomonoamidin, muodostumiselle ja myöhemmin polymerointi-mediumina, joka vaikuttaa positiivisesti lämmön poisjohtamiseen polymeraatista ja sen sekoitettavuuteen, ja tulee itse kopolymerisaatin rakenneosaksi vapaiden OH-ryhmien kautta. Päinvastoin kuin tunnetuissa menetelmissä, joissa karboksyylihappoimidirakenteen muodostuminen sulfonihapporyhmiä sisältävien substituenttien kanssa, polymeereissä voi tapahtua polymeerianalogisesti vain vesiliuoksessa paineenalaisena ja muodostuminen on epätäydellistä, reaktio onnistuu keksinnön mukaisen menetelmän avulla paineettomasti ja korkeilla saannoilla.

Keksinnön mukaiset kopolymerisaatit sopivat lisäaineiksi jauhe- maisten aineiden, kuten esimerkiksi savilaatujen, posliinimassan, silikaattijauhon, liidun, noen, kivijauhon, pigmenttien, talkin ja muovijauheiden, erityisesti kuitenkin hydraulisten sideaineiden, kuten Portland-sementin, masuunikuona-Portland-sementin, trassi- ja lentotuhkasementin, alumiinisementin, magnesiasegmentin, anhydriitin ja kipsin, joissa ne toimivat

erityisesti dispergointiaineina, veteen liettämiseen. Kopoly-meerejä on lisäksi suositeltavaa käyttää lisäaineina hydraulisiin sideaineisiin, kuten esimerkiksi Portland-sementtiin, masuunikuona-Portland-sementtiin, trassi- ja lentotuhkasementtiin, anhydriittiin, kipsiin. Keksinnön mukaisia kopolymeerejä voidaan lisätä hydraulisiin sideaineisiin myös jauhatusapuaineina, jotka parantavat jauhatusominaisuuksia ja näin tekevät jauhatuksen tehokkaammaksi.

Keksinnön mukaisia kopolymeerejä voidaan lisätä vesiliuoksina tai vedettömässä muodossa suoraan sementtiseoksiin, kuten sementtipastoihin, laastiin tai betoniin, noin 0,01 - 10 %, mieluummin 0,05 - 3 % kiintoainetta laskettuna sementin painosta. Tunnettuihin lisäaineisiin verrattuna niillä on selvästi parempi dispergointiteho, paremmat juoksevuusominaisuudet, paremmat sitomisominaisuudet, eivät sisällä formaldehydiä ja voivat säilyttää sideaineseosten juoksevuuden pitkään. Tämän vuoksi voidaan keksinnön mukaisten kopolymeerien avulla pidentää sideaineseosten työstettävyyss aikaa pienemmästä työstettävyydestä johtuen. Samanaikaisesti sitoutuminen valmiiksi rakennusaineeksi hidastuu vain vähän. Keksinnön mukaisen polymerisaattien toinen ratkaiseva etu on, että ne eivät menetä dispergoinnin korkeaa alkutehoa myöskään silloin, kun niitä säilytetään pitkän aikaa vesipitoisina valmisteina.

Keksinnön kohteena ovat edelleen sideaineseokset, jotka sisältävät hydraulisia sideaineita ja keksinnön mukaisia kopolymeerejä sekä mahdollisesti vettä, tavanomaisia runkoaineita ja lisäaineita, sekä näihin sideaineseoksiin pohjautuva rakennusaine.

A) Valmistusesimerkit

Esimerkki 1:

Reaktioastiaan, joka oli varustettu lämpömittarilla, sekoittimella, kaasun syöttöputkella, palautusjäähdyttimellä ja kahdella liitoksella erillisiä syöttöjä varten, laitettiin 282 g metoksipolyetyleeniglykolia (Hoechst), jonka keskimääräinen molekyylipaino (M) oli 500 g/mooli (0,564 moolia), ja yhdistettiin sekoittaen 6,1 g kanssa maleiinihappoanhydridiä (0,62 moolia). Sisäänjäänyt ilma korvattiin typellä ja kolvin sisältö lämmitettiin 95°C:een.

Erillisessä sekoitettavassa syöttöastiassa (syöttö 1) valmistettiin samanaikaisesti typen alla liuos, joka sisälsi 282 g metoksipolyetyleeniglykolia (M = 500 g/mooli, 0,564 moolia) ja 43,5 g 4-sulfaniilihappo-natriumsuoladihydraattia (0,188 moolia). Tähän liuokseen lisättiin sekoittaen 122,8 g maleiinihappoanhydridiä (1,253 moolia). Tällöin muodostui heti ja samalla voimakkaan keltaiseksi värjäytyen N-(4-sulfofenyyli)-maleiinihappo-monoamidia, johon tarvittiin 15 mooli-% käytetystä maleiinihappoanhydridin määrästä. Tämän jälkeen lisättiin sekoittaen 5,5 g atsa-bis-isobutyronitriiliä (0,035 moolia) ja sekoitettiin niin kauan, että muodostui täysin kirkas liuos. Sen jälkeen, kun polymerointiastiassa oli saavutettu 95°C reaktiolämpötila, reaktoriin annosteltiin 2 tunnin kuluessa jatkuvasti ja samanaikaisesti syöttöastiassa 1 valmistettu monomeeriliuos sekä 137,1 g styreeniä (1,318 moolia) toisesta syöttöastiasta (syöttö 2). Lisäyksen loputtua sekoitettiin vielä 2 tuntia 95°C:ssa, sen jälkeen kuumennettiin 140°C:een ja esteröityminen ja imidin muodostuminen saatettiin loppuun sekoittamalla 2 tuntia. Kirkas, oranssinväriseksi värjäytynyt polymeerisulute jäähdytettiin edelleen sekoittaen 50°C:een ja laimennettiin lisäämällä 1300 g tislattua vettä. Tämän jälkeen säädettiin pH-arvoon 6,95 ja kiintoainepitoisuus 30 paino-%:iin lisäämällä

174 g vesipitoista 20-prosenttista natriumhydroksidia ja vielä 180 g tislattua vettä. Saatiin kirkas keltaisenoranssi liuos, joka sisälsi 0,39 paino-% vapaata styreeniä ja vapaata maleiinihappoa 0,17 paino-% (määritettiin HPLC:n avulla).

Painokeskimääräinen molekyylipaino, joka saatiin geelipermeaatiokromatograafisesti ja käyttämällä standardina polyakryylihappoa, oli 22.000 g/mooli.

Esimerkki 2:

Toimittiin esimerkin 1 mukaisesti kuitenkin sillä erolla, että syötöt sisälsivät seuraavat komponentit:

Syöttö 1:	282,0 g	Metoksipolyetyleeniglykoli (M=500; 0,564 moolia)
	110,0 g	Maleiinihappoanhydridi (1,122 moolia)
	3,1 g	n-Dodekyylimerkaptaani
	5,5 g	Atso-bis-isobutyronitriili (0,0335 moolia)
Syöttö 2:	125,5 g	Styreeni 81,207 moolia)
	22,7 g	N-fenyyylimaleiini-imidi (0,131 moolia)

Ruskeanpunaisen polymeerisulatteen laimentamisen ja neutraloinnin jälkeen saatiin kirkas, kellertävä liuos, jonka kiintoainepitoisuus oli 33,9 paino-% ja joka sisälsi 0,06 paino-% reagoimattonta styreeniä, 0,02 paino-% vapaata maleiinihappoa. Kopolymerisaatin keskimääräinen molekyylipaino oli 11.000 g/mooli.

Esimerkki 3:

Toistettiin esimerkkien 1 ja 2 mukainen reaktio, mutta N-fenyyylimaleiini-imidin (esimerkki 2) asemesta käytettiin 26,3 g (0,131 moolia) N-(2,6-dimetyylifenyyli)-maleiini-imidiä liuo-

tettuna 125,5 g:aan styreeniä. Kirkkaana, keltaisena vesiliuoksena oleva lopputuote sisälsi 34,4 paino-% kiintoainetta, 0,41 paino-% vapaata styreeniä ja 0,17 paino-% vapaata maleiinihappoa. Keskimääräinen molekyylipaino oli 9000 g/mooli.

Esimerkki 4:

Toistettiin esimerkki 1 kuitenkin sillä erolla, että syöttöastian 1 sisältämää N-(4-sulfofenyyli)-maleiinihappomonoamidia käytettiin mononatriumsuolan esimuodostettuna monomeerinä 35,7 g (0,122 moolia). Saatiin kirkas, keltaisenoranssi vesipitoinen kopolymerisaattiliuos, joka sisälsi kiintoainetta 36,0 paino-%, 0,2 paino-% styreeniä, 0,07 paino-% maleiinihappoa. Keskimääräinen molekyylipaino oli 16.000 g/mooli.

Esimerkki 5:

Kopolymerointi toistettiin esimerkin 1 mukaisesti käyttämällä seuraavia syöttömääriä ja -koostumuksia:

Syöttö 1:	282,0 g	Metoksipolyetyleeniglykoli (M=500; 0,564 moolia)
	122,8 g	Maleiinihappoanhydridi 81,253 moolia)
	33,1 g	5-Amino-2-naftaliinisulfonihappo- natriumsuola (0,125 moolia)
	5,5 g	Atso-bis-isobutyronitriili (0,0335 moolia)

Syöttö 2: 137,1 g Styreeni 81,318 moolia)

Kirkas syvänruskea polymeeriliuos, jonka kiintoainepitoisuus oli 35,9 paino-%, sisälsi 0,22 paino-% vapaata styreeniä ja 0,10 paino-% vapaata maleiinihappoa keskimääräisen molekyylipainon ollessa 17.500 g/mooli.

Esimerkki 6:

Esimerkissä 5 käytetyn 5-amino-2-naftaliinisulfonihappo-natriumsuolan asemesta esimerkissä 6 käytettiin 43,6 g 1-amino-3,6-naftaliinidisulfonihappodinatriumsuolaa (0,125 moolia). Mustanruskea, kirkas polymerisaattiliuos sisälsi 35,5 paino-% kiintoainetta, 0,37 paino-% styreeniä, 0,21 paino-% maleiinihappoa, ja sen keskimääräinen molekyylipaino oli 19.500 g/mol.

Esimerkki 7:

Samassa esimerkin 1 reaktioastiassa, jossa kuitenkin oli vain yksi syöttöyhde, valmistettiin esipanos 600 g:sta metoksipolyetyleeniglykolia ($M=500$, 1,20 moolia) ja liuotettiin 147 g maleiinihappoanhydridiä (1,50 moolia) samalla sekoittaen. Sisäänjäänyt ilma syrjäytettiin huuhtelemalla typellä ja kolvin sisältö lämmitettiin 95°C :een. Sen jälkeen mukaan annosteltiin tasaisesti 2 tunnin aikana syöttöastiasta 156 g styreeniä (1,50 moolia), joka sisälsi 6,45 g atso-bis-isobutyronitriiliä (0,0393 moolia) liuotetussa muodossa, ja lisäyksen jälkeen lämpötila pidettiin vielä 2 tuntia 95°C :ssa. Tämän jälkeen lisättiin sekoitettuun reaktiomassaan 10 minuutin kuluessa seos, joka sisälsi 11,1 g n-butanolia (0,15 moolia) ja 14,9 g sykloheksyyliamiinia (0,15 moolia), ja lämpötila nostettiin 140°C :een. Tämän lämpötilan saavuttamisen jälkeen polymeerianaloginen esterin ja imidin muodostuminen saatettiin loppuun sekoittamalla 2 tuntia 140°C :ssa, jolloin muodostui kirkas syvänoranssin värinen polymerisaatti, joka 50°C :een jäähdyttämisen jälkeen laimennettiin 1000 g:lla tislattua vettä, säädettiin huoneen lämpötilassa pH-arvoon 7,01 180 g:lla 20-prosentista vesipitoista natriumhydroksidia ja edelleen 36,1 paino-% kiintoainepitoisuuteen lisäämällä vielä 450 g vettä. Reagoimattoman styreenin määrä 0,58 paino-% ja vapaan maleiinihapon 0,16 paino-%. Kopolymerin keskimääräinen molekyylipaino oli

23.000 g/mooli.

Esimerkki 8:

Esimerkissä 7 kuvatulla menetelmällä, jolloin erona oli, että sykloheksyyliamiinin asemesta käytettiin 19,4 g (0,15 moolia) 2-etyyliheksyyliamiinia, saatiin vesipitoinen kopolymerisaattiliuos, joka sisälsi 35,7 paino-% kiintoainetta, 0,22 paino-% styreeniä, 0,22 paino-% maleiinihappoa ja jonka molekyylipaino oli 23.500 g/mooli.

Esimerkki 9:

Toimittiin esimerkin 7 mukaisesti kuitenkin seuraavin muutoksin:

Esipanos: 500,0 g Metoksipolyetyleeniglykoli (1,00 moolia)
147,0 g Maleiinihappoanhydridi (1,50 moolia)
Ennen polymerointia esipanosta sekoitettiin 1 tunti 130°C:ssa osittaista esteröintiä varten.

Syöttö: 156,0 g Styreeni (1,50 moolia)
6,45 g Atso-bis-isobutyronitriili
(0,0393 moolia)
3,6 g n-Dodekyylimerkaptaani

Polymeroinnin jälkeinen imidointi suoritettiin lisäämällä 24,5 g sykloheksyyliamiinia (0,25 moolia) ja saattamalla reagoimaan 2 tuntia 140°C:ssa. Neutraloidun kopolymerisaatin, jonka molekyylipaino oli 2500 g/mooli, liuos oli väriltään syvänpunaista ja sisälsi 37,0 paino-% kiintoainetta, 0,31 paino-% vapaata styreeniä ja 0,03 paino-% vapaata maleiinihappoa.

Esimerkki 10:

Toistettiin esimerkki 9 käyttämällä kuitenkin sykloheksyyliamiinin asemesta 32,3 g 2-etyyliheksyyliamiinia (0,25 moolia). Jatkokäsittelyn jälkeen kopolymerisaatti, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 3000 g/mooli, oli natriumsuolana vesiliuoksessa, jonka kiintoainepitoisuus oli 38,0 paino-% ja jäännösmomeerin määrä 0,28 paino-% styreeniä ja 0,05 paino-% maleiinihappoa.

Esimerkki 11:

Toistettiin esimerkki 7, mutta seuraavin muutoksin:

Esipanos:	552 g	Metoksipolyetyleeniglykoli (1,105 moolia)
	167 g	Maleiinihappoanhydridi (1,700 moolia)

Syöttö:	221 g	Styreeni (2,25 moolia)
	11,6 g	n-Dodekyylimerkaptaani
	9,7 g	Atso-bis-isobutyronitriili
	1,9 g	Atso-bis-sykloheksaanikaarbonitriili

Polymerointi suoritettiin 105°C:ssa 60 minuutin syöttöajalla. 2 tunnin 115°C:ssa tapahtuneen jälkireaktion jälkeen lisättiin 15 minuutin aikana 56,5 g di-2-metoksietyyliamiinia (0,425 moolia) ja esterin ja puoliamidin muodostuminen saatettiin loppuun sekoittamalla vielä 2 tuntia 140°C:ssa. Saatu raakatuote neutraloitiin lisäämällä vettä ja Ca(OH)_2 :a.

Esimerkki 12:

Toimittiin esimerkin 11 mukaisesti, mutta käytettiin kuitenkin 28,3 g di-2-metoksietyyliamiinia (0,217 moolia).

Esimerkki 13:

Toistettiin esimerkki 7, mutta seuraavin muutoksin:

Esipanos:	600 g	Metoksipolyetyyleeni-blokki-propyleeni-glukoli, jonka keskimääräinen EO-luku 10 ja jossa 3 PO-yksikköä (0,958 moolia)
	125 g	Maleiinihappoanhydridi (1,278 moolia)
Syöttö:	160 g	Styreeni (1,534 moolia)
	8,6 g	n-Dodekyylimerkaptani
	7,1 g	Atso-bis-isobutyronitriili
	1,4 g	Atso-bis-sykloheksaanikarbonitriili

Polymerointi suoritettiin 105°C:ssa. Sytötöaika oli 1 tunti. 2-tuntisen 115°C:ssa tapahtuneen jälkireaktion jälkeen lisättiin 17,0 g di-2-metoksietyyliamiinia (0,128 moolia) ja sekoitettiin vielä 2 tuntia 140°C:ssa. Polymerisaatin 40-prosenttinen liuos valmistettiin lisäämällä vettä ja kalsiumhydroksidia.

Esimerkki 14:

Toistettiin esimerkki 7, mutta seuraavin muutoksin:

Esipanos:	455 g	Metoksipolyetyleeniglykoli (0,910 moolia)
	137 g	Maleiinihappoanhydridi (1,400 moolia)
Syöttö:	182 g	Styreeni (1,75 moolia)
	9,6 g	n-Dodekyylimerkaptani
	8,0 g	Atso-bis-isobutyronitriili
	1,6 g	Atso-bis-sykloheksaanikarbonitriili

Polymerointi tapahtui 105°C:ssa (syöttöaika: 1 tunti). 120-minuuttisen jälkireaktion jälkeen lisättiin 30 minuutin kuluessa 150 g metoksipolyetyleeniglykoli-blokki-propyleeni-

glykoliamiinia, jonka keskimääräinen EO-luku oli 13 ja PO-luku 3 yksikköä moolia kohti. Lisäämisen jälkeen reaktioseos kuumentettiin 140°C:een ja sekoitettiin 2 tuntia 140°C:ssa. Tämän jälkeen 100°C:een jäädytetty kopolymerisaatti ~~lainennettiin~~ vedellä ja neutraloitiin kalsiumhydroksidilla.

Vertailuesimerkki V1:

Kaupallinen naftaliinisulfonihappo-formaldehydi-polykondensaatti ("LIQUIMENT N", Chemie Linz Ges.m.b.H.)

Vertailuesimerkki V2:

Kaupallinen melamiinisulfonihappo-formaldehydi-polykondensaatti ("LIQUIMENT MP-K", Chemie Linz Ges.m.b.H.)

Vertailuesimerkki V3:

EP-A-402 563:ssa kuvatulla menetelmällä (valmistusesimerkki 7) valmistettiin kopolymerisaatti metoksipolyetyleeniglykoli-mono-maleinaatista ja N-vinyylipyrrolidonista.

Vertailuesimerkki V4:

DE-A-41 42 388:ssa kuvatulla menetelmällä (valmistusesimerkki 1) valmistettiin kopolymerisaatti metoksipolyetyleeniglykoli-mono-maleinaatista ja styreenistä.

B) Käyttöesimerkit

Esimerkkien 1 - 14 kopolymerisaatteja verrattiin sementtiseosten juoksutinaineina testeissä, joissa tutkittiin, lisäsivätkö ja pidensivätkö ne tehokkuutta tunnettuihin juoksutinaineisiin verrattuna.

DIN 1164/7:n mukaisesti sekoitettiin sekoittimessa normin mukaisesti 450 g Holderbank AG:n, Rekingen, Portland-sementtiä, 1350 g normihiekkaa (karkeajae:hienojae = 2:1) ja 225 g vettä, joka sisälsi keksinnön mukaisen kopolymerisaatin liuotetussa muodossa. Keksinnön mukaiset tuotteet ja vertailutuotteet annosteltiin vakiona pysyvässä vesi/sementti-suhteessa 0,50 siten, että seosten konsistenssi oli keskenään vertailukelpoinen. Välittömästi laastin valmistamisen jälkeen määritettiin konsistenssi painaumanä ja sen ajallinen muutos 90 minuutin kuluessa. Tämän lisäksi määritettiin sitoutuminen samalla laastiseosten konsistenssilla.

Tämän vertailututkimuksen tulokset on koottu taulukkoon 1:

Taulukko 1:

Keksinnön mukaisia kopolymerisaatteja ja vertailuseoksia sisältävien laastiseosten juoksemis- ja sitomisominaisuudet

Lisä- ai- neen esim.	Kiinto- aineen annoste- lu-% se- mentistä	Painauma, mm, eri aikojen jälkeen							Sitoutuminen	
		0 min	15min	30min	45min	60min	75min	90min	h:min	h:min
1	0,17	202	185	176	171	164	159	152	8:00	9:30
2	0,20	203	186	178	170	163	158	150	7:55	9:20
3	0,20	196	190	178	169	162	154	148	7:30	9:00
4	0,20	208	191	179	172	167	160	154	8:00	9:25
5	0,20	190	180	175	170	163	157	151	7:15	8:45
6	0,30	196	191	187	179	175	170	164	7:20	8:45
7	0,16	202	188	182	172	166	160	150	7:50	9:20
8	0,17	203	183	174	170	164	160	148	7:50	9:20
9	0,20	208	195	187	176	170	166	159	8:00	9:20
10	0,20	195	185	177	169	164	160	156	7:25	9:00
11	0,175	196	183	178	171	168	162	157	7:35	9:05
12	0,175	202	192	186	181	171	167	164	8:20	9:50
13	0,175	202	188	175	171	162	156	148	7:00	8:30
14	0,20	206	198	191	184	180	174	168	8:30	10:00
V 1	0,40	191	174	160	150				5:20	6:40
V 2	0,40	190	168	146					5:30	7:00
V 3	0,40	205	201	197	191	186	184	178	13:10	14:40

Jotta voitaisiin karakterisoida keksinnön mukaisten, vesipitoisina valmisteina olevien tuotteiden käyttäytymistä varastoitessa tavanomaisiin sementin juoksutinaineisiin verrattuna, säilytettiin joitakin tuotteita 60°C vakiolämpötilassa 7 päivän ajan ja niistä tutkittiin määrättyjen ajankohtien jälkeen niiden toimivuus sementin juoksutinaineena.

Taulukkoon 2 on koottu DIN 1164/7:n mukaiset painumat eri varastointiaikojen jälkeen:

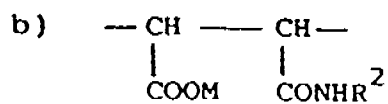
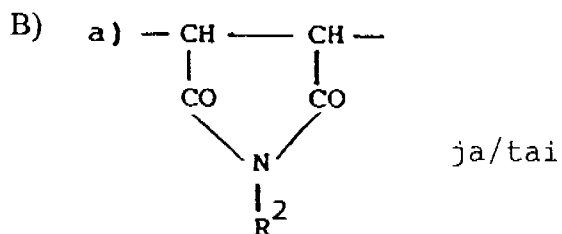
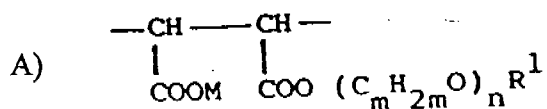
Taulukko 2:

Keksinnön mukaisten polymerisaattien ja vertailukopolymerisaattien dispergoitavuus vesipitoisten valmisteiden varastointiajan funktiona 60°C:ssa.

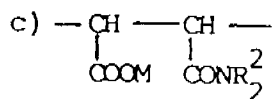
Lisäaineen esim.	Kiintoaineen annostelu-% sementistä	Painauma, mm, eri aikojen jälkeen		
		0 päivää	2 päivää	7 päivää
1	0,20	222	215	220
2	0,25	221	223	218
6	0,40	237	230	229
9	0,25	215	220	223
11	0,25	225	229	221
12	0,20	223	213	226
13	0,25	235	239	233
14	0,20	206	212	206
V 4	0,20	227	220	197

Patenttivaatimukset

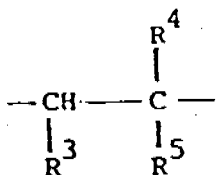
1. Kopolymeerit, jotka on oleellisesti muodostettu rakenneosista



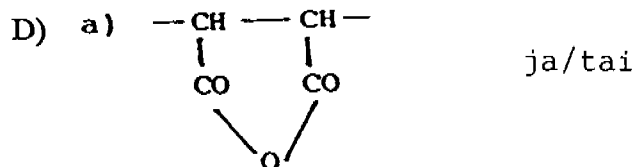
ja/tai



C)



sekä mahdollisesti



joissa:

- M: H tai kationi, kuten esimerkiksi alkali- tai maa-alkalimetalli, ammoniumryhmä tai orgaaninen aminoryhmä,
- R¹: C₁- - C₂₀-alkyyli-, C₅- - C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä
- R²: H, C₁- - C₂₀-alkyyli- tai hydroksialkyyli-, C₅- - C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, jossa yksi tai useampi H-atomi voi olla korvattu rakenneosilla - COOM, -SO₃M ja/tai PO₃M₂, sekä mahdollisesti toistuva rakenneyksikkö, jolla on yleiskaava (C_mH_{2m}O)_n R¹,
- R³: H, metyyli- tai metyleeniryhmä, joka mahdollisesti voi olla substituoitu ja joka R⁵ mukaanluettuna muodostaa 5- tai 8-jäsenen renkaan, esimerkiksi indeenirenkaan,
- R⁴: H, metyyli- tai etyyli-ryhmä,
- R⁵: H, C₁-C₂₀-alkyyli-, C₅-C₈-sykloalkyyli- tai aryyli-ryhmä, joka mahdollisesti voi olla substituoitu, alkoksikarbonyyli-ryhmä, alkoksiryhmä, alkyyli- tai aryylikarboksyylaattiryhmä, karboksylaattiryhmä, hydroksialkoksikarbonyyli-ryhmä,
- m: kokonaisluku 2 - 4,
- n: kokonaisluku 0 - 100, mieluummin 1 - 20.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kopolymeerit, t u n n e t - t u siitä, että ne on muodostettu

- 1 - 85 mooli-%:sta rakenneosaa A,
- 1 - 85 mooli-%:sta rakenneosaa B,
- 1 - 90 mooli-%:sta rakenneosaa C,
- 0 - 50 mooli-%:sta rakenneosaa D.

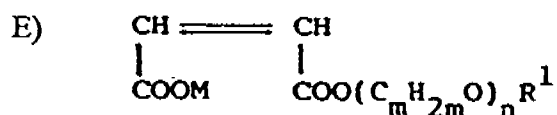
3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset kopolymeerit, t u n n e t - t u siitä, että ne on muodostettu

- 20 - 55 mooli-%:sta rakenneosaa A,
- 2 - 25 mooli-%:sta rakenneosaa B,
- 40 - 60 mooli-%:sta rakenneosaa C,
- 1 - 10 mooli-%:sta rakenneosaa D.

4. Menetelmä valmistaa jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3

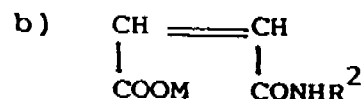
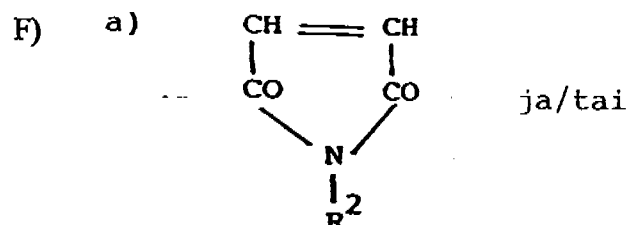
mukaisia kopolymeerejä, t u n n e t t u siitä, että

a) muodostetaan esipanos maleiinihappopuoliesteristä, jolla on kaava

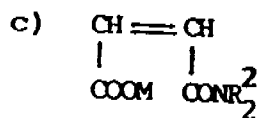


tai polyalkyleeniglykolimonoeetterin ja maleiinihappoanhydridin seoksesta, joka noin 100 – 140°C:ssa esteröintikatalyyttiä käytettäessä myös reagoi kaavan E mukaiseksi maleiinihappopuoliesteriksi, tai maleiinihappopuoliesterin, polyalkyleeniglykolimonoeetterin ja maleiinihappoanhydridin seoksesta,

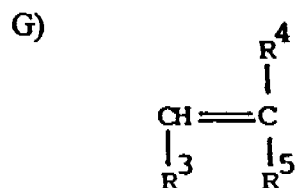
b) lisätään noin 40 – 120°C:ssa samalla sekoittaen monomeerikomponentteja, joilla on kaava



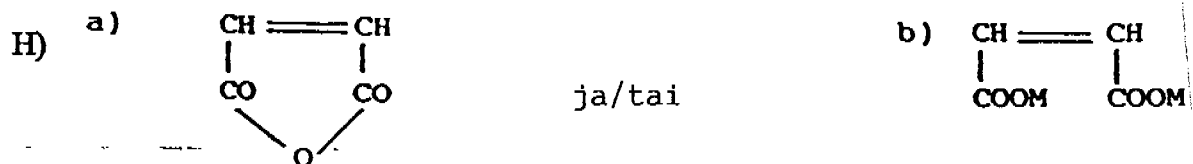
ja/tai



tai niiden lähtöaineita,



ja mahdollisesti



joissa M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, m ja n tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1, sekä mahdollisesti muita polyalkyleeniglykolimonoeettereitä sekä mahdollisesti tavanomaisia polymeroinnin apuaineita,

c) sekoitetaan edelleen seosta 40 - 150°C:ssa polymerointireaktion ja polymeerianalogisen reaktion saattamiseksi loppuun ja

d) neutraloidaan reaktioseos noin 50 - 80°C:een jäädyttämisen jälkeen tavalliseen tapaan emäksellä ja laimennetaan vedellä haluttuun konsentraatioon.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kopolymeerien valmistamismenetelmä, t u n n e t t u siitä, että

- a) muodostetaan esipanos polyalkyleeniglykolimonoeetteristä ja maleiinihappoanhydridin moolialimäärästä,
- b) käytetään monomeerikomponenttina F seosta, joka muodostuu vastaavan amiinin polyalkyleeniglykolimonoeetteriliuoksesta, johon lisätään sekoittaen maleiinihappoanhydridiä, ja kaavan G mukainen monomeerikomponentti mahdollisesti annostellaan erillisestä syöttöastiasta kohdan a) mukaiseen esiseokseen.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisten kopolymeerien käyttö epäorgaanisten tai orgaanisten aineiden vesipitoisten suspensioiden lisäaineina.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisten kopolymeerien

käyttö hydraulisten sideaineiden lisäaineina.

8. Menetelmä parantaa hydraulisten sideaineiden juoksemis- ja sitomisominaisuuksia ja/tai jauhatusominaisuuksia, t u n - n e t t u siitä, että hydraulisiin sideaineisiin lisätään jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisia kopolymeerejä.

9. Sideaineseos, joka sisältää hydraulisia sideaineita ja jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisia kopolymeerejä, sekä mahdollisesti vettä, tavanomaisia runkoaineita ja lisäaineita.

10. Rakennusaine, joka perustuu jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaista kopolymeeriä sisältävään hydrauliseen sideaineeseen.