

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2010 (15.04.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/040611 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/327 (2006.01) **C08G 85/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/061545

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. September 2009 (07.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08165916.1 6. Oktober 2008 (06.10.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAUS, Alexander** [DE/DE]; Forststr. 4 a, 83552 Evenhausen (DE). **DIERSCHKE, Frank** [DE/DE]; In der Kette 21, 55276 Oppenheim (DE). **BECKER, Fabian** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Str. 11, 83308 Trostberg (DE). **SCHUH-BECK, Thomas** [DE/DE]; Pallinger Str. 38, 83308 Trostberg (DE). **GRASSL, Harald** [DE/DE]; Buchenstr. 17, 84550 Feichten an der Alz (DE). **GROESS, Karin** [DE/DE]; Tassilostr. 2, 83119 Obing (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOSPHATED POLYCONDENSATION PRODUCTS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PHOSPHATierter POLYKONDENSATIONSPRODUKTE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a phosphated polycondensation product, wherein at least one sulfonic acid is used as a catalyst, and to the use of the obtained phosphated polycondensation product as an additive for aqueous suspensions of hydraulic and/or latent hydraulic binders.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatierten Polykondensationsproduktes, wobei mindestens eine Sulfonsäure als Katalysator eingesetzt wird und die Verwendung des erhaltenen phosphatierten Polykondensationsproduktes als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen von hydraulischen und/oder latentlydraulischen Bindemitteln.



WO 2010/040611 A1

Verfahren zur Herstellung phosphatierter Polykondensationsprodukte und deren Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatierten Polykondensationsproduktes sowie dessen Verwendung als Zusatzmittel in einer Baustoffmischung.

- 10 Es ist bekannt, dass man wässrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Derartige Zusatzmittel sind in der Lage, die
- 15 Bildung von Feststoffagglomeraten zu verhindern, die bereits vorhandenen und durch Hydratation neu gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Dieser Effekt wird insbesondere auch gezielt bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

20

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser

25 gebildete Hohlraumanteil im Betonkörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

30

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonzistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel werden in der Praxis insbesondere Polykondensationsprodukte und Copolymere eingesetzt.

35

In der WO 2006/042709 werden Polykondensationsprodukte auf Basis einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung (A) mit 5 bis 10 C-Atomen bzw. Heteroatomen mit mindestens einem Oxyethylen- oder Oxypropylen-Rest und einem Aldehyd

(C) ausgewählt aus der Gruppe Formaldehyd, Glyoxylsäure und Benzaldehyd oder Mischungen davon beschrieben, welche im Vergleich zu den herkömmlich verwendeten Poykondensationsprodukten eine verbesserte verflüssigende Wirkung von anorganischen Bindemittel-Suspensionen bewirken und diesen Effekt über einen längeren
5 Zeitraum aufrechterhalten („slump Erhalt“). In einer besonderen Ausführungsform kann es sich hierbei auch um phosphatierte Polkondensationsprodukten handeln. Für die Polykondensation werden als Katalysatoren Mineralsäuren eingesetzt.

Um eine bessere Lagerstabilität und bessere Produkteigenschaften zu erhalten, werden die nach dem Stand der Technik erhaltenen Reaktionslösungen mit basischen
10 Verbindungen, insbesondere Natriumhydroxid behandelt. Hierbei hat es sich als nachteilig erwiesen, dass die verwendeten Katalysatoren bei der Umsetzung mit den basischen Verbindungen als Salze anfallen, welche im Poykondensationsprodukt nur schlecht löslich sind. Dies kann zu einer nicht gewünschten Präzipitation der entsprechenden Salze im Endprodukt führen. Hieraus resultiert in der Praxis in der Regel eine
15 Verdünnung der erhaltenen Lösungen auf Konzentrationen von maximal 30 Gew.% Feststoffgehalt. Alternativ können zur Herstellung konzentrierter Produktlösungen die gebildeten Salze durch verschiedene Verfahren umständlich abgetrennt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines phosphatierten Polykondensationsproduktes bereitzustellen, welches sich gut als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel für Beton eignet, sowie in einfacher Weise und zu niedrigen Kosten hergestellt werden kann. Insbesondere sollte das Verfahren ein neutralisiertes phosphatiertes Polykondensationsprodukt liefern,
20 welches ohne weitere Aufreinigung hohe Feststoffgehalte aufweisen kann, ohne das es hierbei zu einer Präzipitation von Salzen kommt.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass als Katalysator für die Polykondensation mindestens eine Sulfonsäure eingesetzt wird. Insbesondere haben sich gesättigte und
30 ungesättigte Alkylsulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Octylsulfonsäure, Dodecylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Allylsulfonsäure sowie aromatische Sulfonsäuren wie Para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, und/oder Dodecylbenzolsulfonsäure, als besonders geeignet erwiesen.

35 Überraschend hat sich hierbei herausgestellt, dass sich Sulfonsäuren nicht nur sehr gut als Katalysatoren für die Polykondensation eignen, sondern die bei der Neutralisa-

tion gebildeten Salze auch eine sehr gute Löslichkeit in den wässrigen phosphatierten Polykondensationsprodukten besitzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße phosphatierte Polykondensationsprodukt in wässriger Lösung vor, die 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 25 bis 65 Gew.-% gelöste Trockenmasse, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% Wasser und 40 bis 60 Gew.-% gelöste Trockenmasse, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% Wasser und 45 bis 55 Gew.-% gelöste Trockenmasse enthält. Die Trockenmasse besteht im Wesentlichen aus dem wasserfreien phosphatierten Polykondensationsprodukt, wobei aber auch vorteilhaft weitere Komponenten wie Entschäumer, Luftporenbildner und andere Hilfsmittel enthalten sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Reaktionsmischung mindestens

- (I) ein eine Polyetherseitenkette und einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer,
- (II) ein einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes phosphatiertes Monomer und
- (IV) ein eine Aldehydgruppe aufweisendes Monomer.

Das molare Verhältnis der eingesetzten Monomere (I), (II) und (IV) kann in weiten Bereichen variiert werden. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, dass das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (IV) : [(I) + (II)] 1 : 0,5 bis 2, insbesondere 1 : 0,9 bis 2 beträgt. Das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (I) : (II) liegt normalerweise bei 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 3 : 1.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Reaktionsmischung mindestens

- (I) ein eine Polyetherseitenkette und einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer,
- (III) ein einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer, wobei (III) während der Umsetzung mindestens teilweise phosphatiert wird und das Monomer (II) und/oder im Polykondensationsprodukt die Struktureinheit (II) bildet und

(IV) ein eine Aldehydgruppe aufweisendes Monomer und ein Phosphatierungsmittel .

Die Monomeren (I), (II) und (III) sind hierbei mit den gebildeten Struktureinheiten (I), (II)
 5 und (III) im Polykondensationsprodukt identisch.

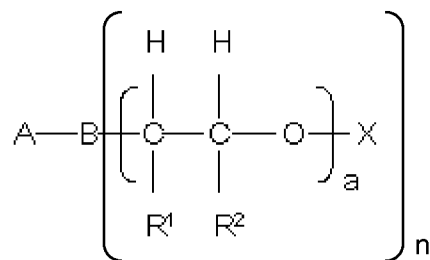
Das molare Verhältnis der eingesetzten Monomere (I), (II), (III) und (IV) kann in weiten
 Bereichen variiert werden. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, dass das Molverhältnis
 10 des eingesetzten Monomeren (IV) : [(I) + (III)] 1 : 0,5 bis 2, insbesondere 1 : 0,9 bis
 2 beträgt.

Das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (I) : (III) liegt normalerweise bei 1 : 10
 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 3 : 1.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Molverhältnis der Struktureinheiten (II)
 : (III) auf 1 : 0,005 bis 1 : 10, weiterhin 1 : 0,01 bis 1 : 1 , insbesondere 1 : 0,01 bis 1 :
 0,2 und besonders bevorzugt 1 : 0,01 bis 1 : 0,1 eingestellt.

Die Monomeren (I), (II), (III) und (IV) und im Polykondensationsprodukt die Strukturein-
 20 heit (I), (II) und (III) werden bevorzugt durch folgende allgemeine Formeln repräsentiert

(I)



25

mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstitu-
 ierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

30 mit

B gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O

mit

$n = 2$ falls $B = N$ und $n = 1$ falls $B = NH$ oder O

mit

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

mit

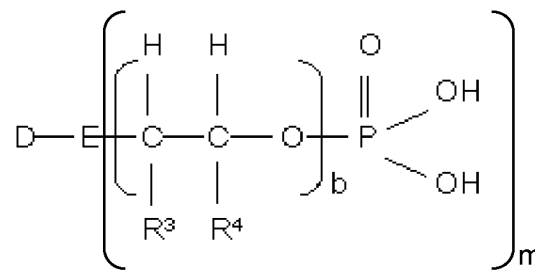
- 10 a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

mit X

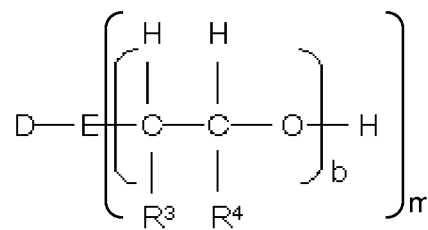
gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

15

(II)



(III)



20

für (II) und (III)

mit

D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

25

mit

E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O

mit

$m = 2$ falls $E = N$ und $m = 1$ falls $E = NH$ oder O

5

mit

R^3 und R^4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

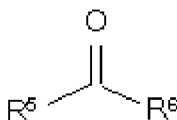
10

mit b

gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 0 bis 300

(IV)

20



mit

R^5 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

25

mit

R^6 gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH_3 , COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

30

Hierbei werden R^5 und R^6 in Monomer (IV) unabhängig voneinander bevorzugt durch H, COOH und/oder Methyl repräsentiert.

35 Die Gruppen A und D der Monomeren (I), (II) und (III) und der Struktureinheiten (I), (II) und (III) werden meist durch Phenyl, 2-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, Naphthyl, 2-Hydroxynaphthyl, 4-Hydroxynaphthyl, 2-Methoxynaphthyl, 4-Methoxynaphthyl bevorzugt Phenyl repräsentiert, wobei A und D unabhängig voneinander gewählt werden
40 können und auch jeweils aus einem Gemisch der genannten Verbindungen bestehen

können. Die Gruppen B und E werden unabhängig voneinander bevorzugt durch O repräsentiert.

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können unabhängig voneinander gewählt werden und
5 werden bevorzugt durch H, Methyl, Ethyl oder Phenyl, besonders bevorzugt durch H oder Methyl und insbesondere bevorzugt durch H repräsentiert.

Bevorzugt wird a in Monomer (I) und Struktureinheit (I) durch eine ganze Zahl von 5 bis 280, insbesondere 10 bis 160 und besonders bevorzugt 12 bis 120 repräsentiert und b
10 in Monomer (II) und (III) und Struktureinheit (II) und (III) durch eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 und besonders bevorzugt 1 bis 5. Die jeweiligen Reste, deren Länge durch a bzw. b definiert wird, kann hierbei aus einheitlichen Baugruppen bestehen, es kann aber auch zweckmäßig sein, dass es sich um eine Mischung aus unterschiedlichen Baugruppen handelt. Weiterhin können die Reste in den Monomeren (I)
15 bzw. (II) und (III) und den Struktureinheiten (I) bzw. (II) und (III) unabhängig voneinander jeweils die gleiche Kettenlänge besitzen, wobei a bzw. b jeweils durch eine Zahl repräsentiert wird. Es wird aber in der Regel zweckmäßig sein, dass es sich jeweils um Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen handelt, so dass die Reste der Monomeren oder Struktureinheiten im Polykondensationsprodukt für a und unabhängig für b
20 unterschiedliche Zahlenwerte aufweisen.

Häufig weist das erfindungsgemäße phosphatierte Polykondensationsprodukt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 4000 g/mol bis 150.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 100.000 g/mol und besonders bevorzugt 20.000 bis 75.000 g/mol auf.
25

In einer besonderen Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung verschiedene Varianten der Reaktionsführung vor. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die Monomeren (I), (II) und (IV) in Gegenwart der Sulfonsäure zur Reaktion gebracht werden. Es kann aber auch zweckmäßig sein, die Phosphatierung des Monomers (III) zum Monomer (II) und die folgende Umsetzung mit den Monomeren (I), (IV) und der Sulfonsäure
30 in einer Reaktionsmischung durchzuführen. Hierunter ist zu verstehen, dass die in der Reaktionslösung gebildete phosphatierte Komponente weder aufgereinigt noch isoliert wird. Es ist hierbei nicht notwendig, dass das Monomer (III) vollständig phosphatiert wird. Es kann sogar vorteilhaft sein, wenn das unumgesetzte Monomer (III) im Polykondensationsprodukt vorliegt.
35

Die Phosphatierung des Monomers (III) kann vor, während oder nach der Polykondensation durchgeführt werden. Hierbei ist es als bevorzugt anzusehen, sowohl die Phosphatierung als auch die Polykondensation in einem Reaktionsbehälter durchzuführen.

5

Eine Variante besteht darin, dass das Monomer (III) zunächst mit einem Phosphatierungsmittel umgesetzt wird und das so erhaltene Monomer (II) mit den Monomeren (I), (IV), der Sulfonsäure und ggf. Monomer (III) polykondensiert wird. Das Monomer (III) kann hierbei aus einer nicht vollständigen Umsetzung bei der Phosphatierungsreaktion stammen oder im Anschluss an die Phosphatierungsreaktion dem Reaktionsgemisch gezielt zugesetzt werden.

10

Es ist aber auch möglich, die Monomeren (I), (III) und (IV) in Gegenwart der Sulfonsäure einer Polykondensation zu unterwerfen und das erhaltene Polykondensationsprodukt im Anschluss mit einem Phosphatierungsmittel umzusetzen. In einer weiteren Ausführungsform werden die Monomeren (I), (III), (IV), die Sulfonsäure und das Phosphatierungsmittel gleichzeitig zur Reaktion gebracht.

15

Als Phosphatierungsmittel haben sich hierbei insbesondere Polyphosphorsäure und/oder Phosphorpentoxid als geeignet erwiesen.

20

Die Polykondensation und ggf. die Phosphatierung werden vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen 20 und 140°C und einem Druck zwischen 1 und 10 bar durchgeführt. Insbesondere hat sich ein Temperaturbereich zwischen 80 und 110°C als zweckmäßig erwiesen. Die Reaktionsdauer kann je nach Temperatur, der chemischen Natur der eingesetzten Monomeren und dem angestrebten Vernetzungsgrad zwischen 0,1 und 24 Stunden betragen. Wenn der gewünschte Vernetzungsgrad erreicht ist, was beispielsweise auch über die Messung der Viskosität der Reaktionsmischung bestimmt werden kann, wird die Reaktionsmischung abgekühlt.

25

30

Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Kondensations- und ggf. der Phosphatierungsreaktion einer thermischen Nachbehandlung bei einem pH zwischen 8 und 13 und einer Temperatur zwischen 60 und 130°C unterworfen. Durch die thermische Nachbehandlung, die vorteilhaft zwischen 5 Minuten und 5 Stunden beträgt, ist es möglich, den Aldehydgehalt, insbesondere den Formaldehydgehalt in der Reaktionslösung deutlich zu erniedrigen.

35

In einer weiteren besonderen Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung vor, dass man zur Reduzierung des Aldehydgehalts das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Kondensation- und Phosphatierungsreaktion einer Vakuum-Nachbehandlung bei Drücken zwischen 10 und 900 mbar unterwirft. Des Weiteren sind aber auch andere, dem Fachmann bekannte Methoden zur Reduzierung des Formaldehyd-Gehalts einsetzbar. Ein Beispiel ist die Zugabe geringer Mengen Natriumbisulfit, Ethylenharnstoff und/oder Polyethylenimin.

Die erhaltenen phosphatierten Polykondensationsprodukte können direkt als Fließhilfsmittel eingesetzt werden. Um eine bessere Lagerstabilität und bessere Produkteigenschaften zu erhalten ist es vorteilhaft, die Reaktionslösungen mit basischen Verbindungen zu behandeln. Es ist deshalb als bevorzugt anzusehen, das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Kondensations- und ggf. der Phosphatierungsreaktion mit einer basischen Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Calcium-Verbindungen umzusetzen. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid oder Calciumhydroxid haben sich hierbei als besonders zweckmäßig erwiesen, wobei es als bevorzugt anzusehen ist, das Reaktionsgemisch zu neutralisieren. Als Salze der phosphatierten Polykondensationsprodukte kommen aber auch andere Alkali- und Erdalkalimetallsalze sowie Salze organischer Amine in Frage. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Kondensations- und ggf. der Phosphatierungsreaktion mit basischen Natrium- und/oder Calcium-Verbindungen umzusetzen.

Weiterhin ist die Herstellung von Mischsalzen der phosphatierten Polykondensationsprodukte als bevorzugt anzusehen. Diese können zweckmäßig durch die Umsetzung der Polykondensationsprodukte mit mindestens zwei basischen Verbindungen hergestellt werden.

So können durch eine gezielte Auswahl geeigneter Alkali- und/oder Erdalkali-Metallhydroxide durch Neutralisation Salze der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte hergestellt werden, mit denen die Dauer der Verarbeitbarkeit wässriger Suspensionen von anorganischen Bindemitteln und insbesondere von Beton beeinflusst werden kann. Während im Fall des Natriumsalzes eine Verringerung der Verarbeitbarkeit über die Zeit zu beobachten ist, findet im Fall des Calciumsalzes des identischen Polymers eine komplette Umkehrung dieses Verhaltens statt, wobei zu Beginn eine geringere Wasserreduktion (geringer Slump) auftritt, welche mit der Zeit zunimmt. Dies führt dazu, dass Natriumsalze der phosphatierten Polykondensationsprodukte über die Zeit zu einer Abnahme der Verarbeitbarkeit der bindemittelhaltigen Masse, wie

z.B. Beton oder Mörtel führen, während die entsprechenden Calciumsalze mit der Zeit zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit führen. Durch eine geeignete Wahl der Menge an eingesetzten Natrium- und Calciumsalzen der phosphatierten Polykondensationsprodukte kann somit die Entwicklung der Verarbeitbarkeit von bindemittelhaltigen Massen über die Zeit gesteuert werden. Zweckmäßig werden die entsprechenden phosphatierten Polykondensationsprodukte, welche aus Natrium- und Calciumsalzen bestehen, durch Umsetzung mit einer Mischung aus basischen Calcium- und Natriumverbindungen, insbesondere Calciumhydroxid und Natriumhydroxid, hergestellt, wobei eine Neutralisation des Reaktionsgemisches besonders bevorzugt ist.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich phosphatierte Polykondensationsprodukte, welche gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren herstellbar sind.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen phosphatierten Polykondensationsproduktes als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen von hydraulischen und/oder latenthyaualischen Bindemitteln.

Typischerweise liegt das hydraulische Bindemittel als Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat oder Anhydrit oder aus Mischungen dieser Komponenten, bevorzugt als Zement vor. Das latenthyaualische Bindemittel liegt normalerweise als Flugasche, Trass oder Hochofenschlacke vor.

25 Bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels wird das phosphatierte Polykondensationsprodukt in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bei der Herstellung von phosphatierten Polykondensationsprodukten gemäß Stand der Technik müssen aufgrund der Verwendung von starken Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure, Reaktoren aus emailliertem Stahl oder besonders korrosionsbeständigen und teuren Speziallegierungen verwendet werden. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Sulfonsäuren ist es deshalb als besonders vorteilhaft anzusehen, dass die Reaktion in Standard-Reaktoren aus Edelstahl durchgeführt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der phosphatierten Polykondensationsprodukte ist weiterhin sehr kostengünstig, wobei keine weitere Aufreinigung von Zwischenstufen notwendig ist. Insbesondere entstehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Abfallstoffe die entsorgt werden müssen. Somit stellt das

beanspruchte Verfahren auch aus Umweltgesichtspunkten einen weiteren Fortschritt des Stands der Technik da. Die erhaltene Reaktionsmischung kann nach Behandlung mit basischen Verbindungen direkt dem Verwendungszweck als Zusatzmittel für Baustoffmischungen zugeführt werden. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, dass es nach

5 der Behandlung mit basischen Verbindungen zu keiner Präzipitation von Salzen kommt, wenn der Feststoffgehalt der Produktlösung bei 20°C über 30% liegt. Die erfindungsgemäß erhaltenen Reaktionsmischung, welche in einer bevorzugten Ausführungsform einen Feststoffanteil von 65% enthalten kann, besitzen als weiteren Vorteil eine verbesserte Mischbarkeit mit anderen organischen Additiven, insbesondere Ent-

10 schäumern und Luftporenbildnern. Weiterhin führen höher konzentrierte Lösungen zu einer Herabsetzung der Kosten für Transport und Lagerhaltung. Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabenstellung wird somit in vollem Umfang gelöst.

Die vorliegende Erfindung soll im Folgenden näher anhand von Ausführungsbeispielen

15 beschrieben werden.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

- Ein beheizbarer, mit Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit 445 Teilen Poly-
- 5 (ethylenoxid)monophenylether (mittleres Molekulargewicht 5000 g/mol), 34,9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, 23,2 Teilen Wasser, 57,7 Teilen Oligoethylenglycolmonophenylether-Phosphorsäureester (mittleres Molekulargewicht 324 g/mol) und 26,7 Teilen 30%ige Formaldehydlösung befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 6 Stunden auf 105 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen und neutralisiert mit 50%iger
- 10 Natronlauge auf pH 6,5 - 7.
- Das so erhaltene Polykondensat weist gemäß GPC ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 28500$ g/mol bei einer Polydispersität von ca. 1,8 auf.

Beispiel 2

- 15 Ein beheizbarer, mit Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit 600 Teilen Poly-(ethylenoxid)monophenylether (mittleres Molekulargewicht 5000 g/mol), 47,2 Teilen konzentrierter Methansulfonsäure, 12 Teilen Wasser, 110 Teilen Oligoethylenglycolmonophenylether-Phosphorsäureester (mittleres Molekulargewicht 368 g/mol) und 14,7 Teilen Paraformaldehyd befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 3 Stunden
- 20 auf 115 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen und neutralisiert mit 50%iger Natronlauge auf pH 6,5 - 7.
- Das so erhaltene Polykondensat weist gemäß GPC ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 33500$ g/mol bei einer Polydispersität von ca. 2,0 auf.

25

Austestung der Phasenstabilität der Polykondensationsprodukte unter zwei verschiedenen Lagerbedingungen:

- Hierbei soll untersucht werden, ob die erfindungsgemäßen Polykondensate bei höheren Feststoffgehalten dauerhaft gelagert werden können, ohne dass es zu uner-
- 30 wünschten Phasenseparationerscheinungen (Salzausfällungen) kommt.

Die in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Polykondensate werden hierzu jeweils in 4 Teilmengen aufgeteilt. Diese Teilmengen werden mit unterschiedlichen Wassermengen aufgefüllt, so dass jeweils vier Proben mit unterschiedlichen Feststoffgehalten erhalten werden (siehe Tabelle 1):

35

	Feststoffgehalt in Gew.-%			
Beispiel 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Beispiel 2	30,4	34,9	48,3	58,5

Tabelle 1

Jede der in Tabelle 1 aufgeführten 8 Teilmengen wird in zwei gleichgroße Teilmengen aufgeteilt die unter zwei unterschiedlichen Bedingungen gelagert werden: Eine Serie A von 8 Teilmengen wird bei Raumtemperatur gelagert, während die andere Serie B im 24-Stundenrhythmus abwechselnd im Kühlschrank bei 4 °C und bei Raumtemperatur gelagert wird. Durch diese starken Temperaturschwankungen werden Phasenseparationen im Allgemeinen deutlich beschleunigt. Beide Serien werden über einen Zeitraum von 6 Wochen beobachtet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Die Austestungen zeigen klar, dass Polykondensate gemäß Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel) nur bei Feststoffgehalten unter 30 Gew.-% dauerhaft phasenstabil gelagert werden können, während erfindungsgemäße Polykondensate gemäß Beispiel 2 bei deutlich höheren Feststoffgehalten von bis zu fast 50 Gew.-% dauerhaft phasenstabil gelagert werden können.

Serie A (Raumtemp.)	Feststoffgehalt in Gew.-%			
Beispiel 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Phasenstabilität	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, Salzausfällung ab 16. Tag	trübe Lösung, Salzausfällung ab 1. Tag	trübe Lösung, Salzausfällung ab 1. Tag
Beispiel 2	30,4	34,9	48,3	58,5
Phasenstabilität	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	trübe Lösung Salzausfällung ab 9. Tag

Tabelle 2

Serie B (alternierend 4°C, ca. 21°C)	Feststoffgehalt in Gew.-%			
Beispiel 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Phasenstabilität	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, Salzausfällung ab 3. Tag	trübe Lösung, Salzausfällung ab 1. Tag	trübe Lösung, Salzausfällung ab 1. Tag
Beispiel 2	30,4	34,9	48,3	58,5
Phasenstabilität	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	klare Lösung, stabil über 6 Wochen	trübe Lösung Salzausfällung ab 3. Tag

Tabelle 3

Beispiel 3

Ein beheizbarer, mit Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit 800 Teilen Poly-(ethylenoxid)monophenylether (mittleres Molekulargewicht 5000 g/mol), 65,8 Teilen 70%iger Methansulfonsäure, 147 Teilen Oligoethylenglycolmonophenylether-Phosphorsäureester (mittleres Molekulargewicht 368 g/mol) und 18,6 Teilen Paraformaldehyd befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 5 Stunden auf 115 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen und neutralisiert mit 50%iger Natronlauge auf pH 6,5 - 7. Abschließend wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 46-48% verdünnt.

Das so erhaltene Polykondensat weist gemäß GPC ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 33200$ g/mol bei einer Polydispersität von ca. 1,9 auf.

15 Beispiel 4

Ein beheizbarer, mit Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit 600 Teilen Poly-(ethylenoxid)monophenylether (mittleres Molekulargewicht 5000 g/mol), 105,4 Teilen 65%iger Para-Toluolsulfonsäure, 110 Teilen Oligoethylenglycolmonophenylether-Phosphorsäureester (mittleres Molekulargewicht 368 g/mol) und 14 Teilen Paraformaldehyd befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 5 Stunden auf 110 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen und neutralisiert mit 50%iger Natronlauge auf pH 6,5 - 7. Abschließend wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 46-48% verdünnt.

Das so erhaltene Polykondensat weist gemäß GPC ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 19370$ g/mol bei einer Polydispersität von ca. 2,1 auf.

Beispiel 5

- Ein beheizbarer, mit Rührer ausgestatteter Reaktor wird mit 600 Teilen Poly-(ethylenoxid)monophenylether (mittleres Molekulargewicht 5000 g/mol), 82,7 Teilen Paratoluolsulfonsäure, 110 Teilen Oligoethylenglycolmonophenylether-
5 Phosphorsäureester (mittleres Molekulargewicht 368 g/mol) und 14 Teilen Paraformaldehyd befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 5 Stunden auf 115 °C erhitzt. Danach lässt man abkühlen und neutralisiert mit 50%iger Natronlauge auf pH 6,5 - 7. Abschließend wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 46-48% verdünnt.
- 10 Das so erhaltene Polykondensat weist gemäß GPC ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 24560$ g/mol bei einer Polydispersität von ca. 2,0 auf.

- Anwendungstest: Reduktion des Wasserbedarfs eines Mörtels unter Beibehaltung der
15 Konsistenz.

Mischablauf Mörtelmischung:

- Es werden 600 g Zementpulver trocken homogenisiert und in einen RILEM-Mischer gegeben. Dann wird die entsprechend einem W/Z-Wert benötigte Menge Wasser zu-
20 gegeben und 30 s bei 140 U/min (Stufe I) gemischt. Die Zugabe des Sandgemisches erfolgt anschließend bei laufendem Mischer mit Hilfe eines Trichters und es wird 30 s bei 140 U/min (Stufe I) gemischt. Nach einer Mischpause von 1.5 min werden die Ränder des Mixers gesäubert und eine entsprechende Menge Fließmittel zugegeben. Es wird weitere 60 s bei 285 U/min (Stufe II) gemischt und anschließend das Fließmaß
25 (Ausbreitmaß) durch 10 maliges Klopfen auf einem Klopftisch mit Hägermann-Konus bestimmt (DIN EN 1015-3).

- Die Dosierung der Fließmittel wird hierbei konstant gehalten und das Wasser-Zement-Verhältnis so angepasst, dass ein Ausbreitmaß von ca. 24,5 cm erhalten wird. Zur Anwendung kommt ein Mörtel basierend auf Karlstadt CEM I 42,5 R und einem Sand-
30 Zement-Verhältnis von 2,2. Der Sand besteht aus einer Mischung von 70% Normsand und 30% Quarzsand.

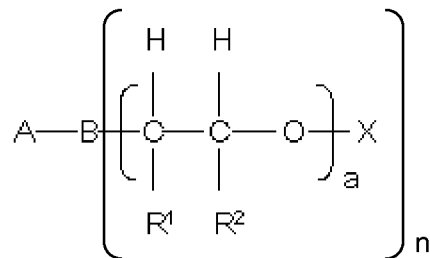
- Die Ergebnisse der Anwendungstests, der nach den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Produkte, werden in der folgenden Tabelle dargestellt:
35

Beispiel	Dosierung [% Feststoff bez. auf Zement]	W/Z	Ausbreitmaß [cm]
Nullwert	-	0,570	24,7
1	0,2	0,425	25
2	0,2	0,415	24,8
3	0,2	0,428	24,3
4	0,2	0,435	24,0
5	0,2	0,425	24,4

Patentansprüche

- 5 1) Verfahren zur Herstellung eines phosphatierten Polykondensationsproduktes, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Sulfonsäure als Katalysator eingesetzt wird.
- 10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Sulfonsäure um eine gesättigte und/oder ungesättigte Alkylsulfonsäure und/oder aromatische Sulfonsäure handelt.
- 15 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt in wässriger Lösung vorliegt, die 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 25 bis 65 Gew.-% gelöste Trockenmasse enthält.
- 20 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung mindestens
- (I) ein eine Polyetherseitenkette und einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer,
- (II) ein einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes phosphatiertes Monomer und
- 25 (IV) ein eine Aldehydgruppe aufweisendes Monomer
- enthält.
- 30 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (IV) : [(I) + (II)] 1 : 0,5 bis 2 beträgt.
- 35 6) Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (I) : (II) 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.
- 7) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung mindestens

- (I) ein eine Polyetherseitenkette und einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer,
- (III) ein einen Aromaten oder Heteroaromaten aufweisendes Monomer, wobei (III) während der Umsetzung mindestens teilweise phosphatiert wird und das Monomer (II) und/oder im Polykondensationsprodukt die Struktureinheit (II) bildet und
- (IV) ein eine Aldehydgruppe aufweisendes Monomer und ein Phosphatierungsmittel
- enthält.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (IV) : [(I) + (III)] 1 : 0,5 bis 2 beträgt.
- 9) Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren (I) : (III) 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.
- 10) Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Struktureinheiten (II) : (III) 1 : 0,005 bis 1 : 10 beträgt.
- 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (I), (II), (III) und (IV) und im Polykondensationsprodukt die Struktureinheiten (I), (II) und (III) durch folgende allgemeine Formeln repräsentiert werden



30

mit

A gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

5 mit

B gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O

mit

n = 2 falls B = N und n = 1 falls B = NH oder O

10

mit

R¹ und R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

15

mit

a gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 1 bis 300

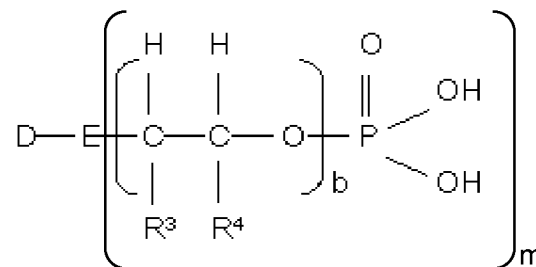
20

mit X

gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

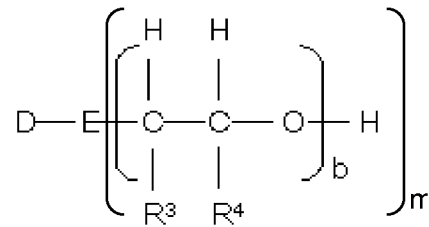
25

(II)



30

(III)



für (II) und (III)

mit

- 5 D gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen

mit

- 10 E gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch N, NH oder O

mit

m = 2 falls E = N und m = 1 falls E = NH oder O

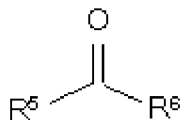
- 15 mit

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₁₀-Alkylrest, C₅- bis C₈-Cycloalkylrest, Arylrest, Heteroarylrest oder H

- 20 mit b

gleich oder verschieden sowie repräsentiert durch eine ganze Zahl von 0 bis 300

(IV)



- 30 mit

R⁵ gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH₃, COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

- 35 mit

R⁶ gleich oder verschieden und repräsentiert durch H, CH₃, COOH oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Verbindung mit 5 bis 10 C-Atomen.

- 5 12) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation und ggf. die Phosphatierung bei einer Temperatur zwischen 20 und 140°C und einem Druck zwischen 1 und 10 bar durchgeführt werden.
- 10 13) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach Abschluss der Kondensations- und ggf. der Phosphatierungsreaktion mit basischen Natrium- und/oder Calcium-Verbindungen umgesetzt wird.
- 15 14) Phosphatiertes Polykondensationsprodukt herstellbar gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 15) Verwendung eines phosphatierten Polykondensationsproduktes nach Anspruch 14, als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen von hydraulischen und/oder latenthydraulischen Bindemitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/061545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G65/327 C08G85/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/072632 A1 (AVECIA LTD [GB]; THETFORD DEAN [GB]; SCHOFIELD JOHN DAVID [GB]; SIMPSO) 4 September 2003 (2003-09-04)	14-15
A	page 11, lines 28-30 -----	1-13
X	US 3 275 667 A (JOHANN BOHUNEK ET AL) 27 September 1966 (1966-09-27)	14-15
A	examples -----	1-13
X	WO 2006/042709 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]) 27 April 2006 (2006-04-27)	14-15
A	cited in the application claims; examples -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2009

Date of mailing of the international search report

03/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

West, Nuki

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/061545

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **1-3, 7, 12-15 (in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
- see extra sheet PCT/ISA/210**
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2**Claims 1-3, 7, 12-15 (all in part)**

Claim 1 relates to an extremely large number of possible methods or possible polycondensation products which shall be used in the method specified in claim 1. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed methods (claims 1-13), products (claim 14) or uses (claim 15), namely for the polymers as specified in the examples and furthermore for such polymers according to claims 4-6 and 12-13 of the present application. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). The search of claim 1 and claims 2-3, 7-11 and 14-15, which are directly dependent thereon, was restricted to those claimed methods as specified in claims 4-6 and 12-13.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/061545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03072632	A1	04-09-2003	AU 2003248338 A1	09-09-2003
			CA 2477567 A1	04-09-2003
			CN 1649933 A	03-08-2005
			EP 1499655 A1	26-01-2005
			JP 2005518921 T	30-06-2005
			TW 264443 B	21-10-2006
			US 2005256226 A1	17-11-2005

US 3275667	A	27-09-1966	BE 587989 A1	24-08-1960
			CH 436729 A	31-05-1967
			DE 1156563 B	31-10-1963
			FR 1249127 A	23-12-1960
			GB 951445 A	04-03-1964
			NL 248754 A	
			SE 306525 B	02-12-1968

WO 2006042709	A1	27-04-2006	AU 2005296727 A1	27-04-2006
			BR PI0516506 A	16-09-2008
			CA 2583777 A1	27-04-2006
			CN 101061151 A	24-10-2007
			DE 102004050395 A1	27-04-2006
			EP 1799731 A1	27-06-2007
			JP 2008517080 T	22-05-2008
			KR 20070084201 A	24-08-2007
			US 2008108732 A1	08-05-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/061545

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G65/327 C08G85/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/072632 A1 (AVECIA LTD [GB]; THETFORD DEAN [GB]; SCHOFIELD JOHN DAVID [GB]; SIMPSO) 4. September 2003 (2003-09-04)	14-15
A	Seite 11, Zeilen 28-30	1-13
X	US 3 275 667 A (JOHANN BOHUNEK ET AL) 27. September 1966 (1966-09-27)	14-15
A	Beispiele	1-13
X	WO 2006/042709 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]) 27. April 2006 (2006-04-27)	14-15
A	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

West, Nuki

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-3, 7, 12-15(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-3, 7, 12-15(alle teilweise)

Der Anspruch 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verfahren bzw. von möglichen Polykondensationsprodukte die in dem im Anspruch 1 beanspruchten Verfahren eingesetzt werden sollen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verfahren (Anspruch 1-13), Produkten (Anspruch 14) bzw. Verwendungen (Anspruch 15) gefunden werden, nämlich für die Polymere wie sie in den Beispielen dargelegt werden und ferner für solche gemäß den Ansprüchen 4-6 und 12-13 der vorliegenden Anmeldung. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche von Anspruch 1 und die direkt darauf abhängigen Ansprüche 2-3, 7-11 und 14-15 wurde auf jene beanspruchten Verfahren beschränkt wie sie in den Ansprüchen 4-6 und 12-13 beansprucht werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäß Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/061545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03072632	A1	04-09-2003	
		AU 2003248338 A1	09-09-2003
		CA 2477567 A1	04-09-2003
		CN 1649933 A	03-08-2005
		EP 1499655 A1	26-01-2005
		JP 2005518921 T	30-06-2005
		TW 264443 B	21-10-2006
		US 2005256226 A1	17-11-2005
US 3275667	A	27-09-1966	
		BE 587989 A1	24-08-1960
		CH 436729 A	31-05-1967
		DE 1156563 B	31-10-1963
		FR 1249127 A	23-12-1960
		GB 951445 A	04-03-1964
		NL 248754 A	
		SE 306525 B	02-12-1968
WO 2006042709	A1	27-04-2006	
		AU 2005296727 A1	27-04-2006
		BR PI0516506 A	16-09-2008
		CA 2583777 A1	27-04-2006
		CN 101061151 A	24-10-2007
		DE 102004050395 A1	27-04-2006
		EP 1799731 A1	27-06-2007
		JP 2008517080 T	22-05-2008
		KR 20070084201 A	24-08-2007
		US 2008108732 A1	08-05-2008