

(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  
30. März 2017 (30.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/050904 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C04B 24/16* (2006.01)      *C04B 24/26* (2006.01)  
*C04B 24/24* (2006.01)      *C08F 293/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/072554

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. September 2016 (22.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15186756.1 24. September 2015 (24.09.2015) EP

(71) Anmelder: **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH];  
Zugerstrasse 50, 6340 Baar (CH).

(72) Erfinder: **WEIDMANN, Jürg**; Kurzfeldstrasse 7, 8500  
Frauenfeld (CH). **ZIMMERMANN, Jörg**; Jonas Furrer  
Strasse 108, 8400 Winterthur (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2017/050904 A1

(54) Title: PRODUCTION OF DISPERSANTS BY LIVING RADICAL POLYMERIZATION

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON DISPERGIERMITTELN DURCH LEBENDE RADIKALISCHE POLYMERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a dispersant for solid particles, in particular a dispersant for mineral binder compositions. According to the invention, ionizable monomers m1 and sidechain-carrying monomers m2 are polymerized to a copolymer, polymerization taking place as a living free radical polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Dispergiermittels für Feststoffpartikel, im Besonderen eines Dispergiermittels für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wobei ionisierbare Monomere m1 und Seitenketten-tragende Monomere m2 zu einem Copolymer polymerisiert werden, wobei die Polymerisation durch eine lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt.

## **Herstellung von Dispergiermitteln durch lebende radikalische Polymerisation**

5

### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Dispergiermittels für Feststoffpartikel, im Besonderen eines Dispergiermittels für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wobei ionisierbare Monomere **m1** und  
10 Seitenketten-tragende Monomere **m2** zu einem Copolymer polymerisiert werden sowie auf entsprechend erhältliche Copolymere. Weiter bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung von Copolymeren sowie mineralische Bindemittelzusammensetzung und daraus gebildete Formkörper enthaltend Copolymere.

### **15 Stand der Technik**

Dispergiermittel oder Fliessmittel werden insbesondere in der Bauindustrie als Verflüssiger oder wasserreduzierende Mittel für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wie z.B. Beton, Mörtel, Zemente, Gipse und Kalk, eingesetzt. Die Dispergiermittel sind im Allgemeinen organische  
20 Polymere, welche dem Anmachwasser zugesetzt oder als Feststoff den Bindemittelzusammensetzungen beigelegt werden. Dadurch können sowohl die Konsistenz der Bindemittelzusammensetzung während der Verarbeitung als auch die Eigenschaften in ausgehärtetem Zustand in vorteilhafter Weise verändert werden.

25 Als besonders effektive Dispergiermittel bekannt sind beispielsweise Kammpolymere auf Polycarboxylatbasis (PCE). Solche Kammpolymere verfügen über ein Polymerrückgrat und daran gebunden Seitenketten.

Entsprechende Polymere sind z.B. in der EP 1 138 697 A1 (Sika AG) beschrieben.

Ebenfalls bekannt als Betonzusatzmittel sind Copolymermischungen wie sie z.B. in der EP 1 110 981 A2 (Kao) erwähnt sind. Die Copolymermischungen werden hergestellt, indem ethylenisch ungesättigte Monomere in einer freien radikalischen Polymerisationsreaktion umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der beiden Monomere während dem Polymerisationsvorgang wenigstens einmal geändert wird.

Die Herstellung solcher Kammpolymere erfolgt in der Praxis insbesondere durch die zwei folgenden Verfahren:

1. Die "freie radikalische Polymerisation". Hierbei werden verschiedene und reaktive Monomere (Seitenkettenmonomere und Ankergruppenmonomere) mithilfe eines Initiators und eines Reglers in einer Polymerisationsreaktion umgesetzt.
2. Die "polymeranaloge Veresterung". Bei diesem Verfahren wird ein Rückgratpolymer, welches typischerweise aus einer Polycarbonsäure besteht (z.B. Polymethacrylsäure oder Polyacrylsäure), unter Wasserabspaltung mit Seitenkettenmolekülen bzw. Seitenkettenpolymeren, z.B. Polyalkylenglykolether, unter Bildung von Ester- oder Amidverbindungen umgesetzt.

Beide Verfahren führen zu Copolymeren mit seiner charakteristischen Kammstruktur und werden seit längerer Zeit kommerziell angewandt.

Die mit den Verfahren erhältlichen Kammpolymere sind zwar wirksam, müssen aber im Hinblick auf unterschiedliche Anwendungsgebiete speziell angepasst oder relativ hoch dosiert werden, um die erforderliche Wirkung zu erzielen. Insbesondere die gezielte Anpassung der Kammpolymere gestaltet sich aber aufwändig und hohe Dosierungen sind unökonomisch.

Es besteht daher nach wie vor Bedarf nach verbesserten Herstellverfahren und Dispergiermitteln, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

## 30 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die vorstehend genannten Nachteile zu überwinden. Insbesondere sollen verbesserte Verfahren und Dispergiermittel, insbesondere für Feststoffpartikel und im Besonderen für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, bereitgestellt werden. Die Verfahren sollen  
5 dabei eine möglichst flexible und kontrollierte Herstellung der Dispergiermittel ermöglichen, so dass gezielte Anpassung an unterschiedliche Anwendungsgebiete oder Einsatzzwecke ermöglicht wird. Die Dispergiermittel sollen dabei im Besonderen eine effektive Verflüssigung und gute Verarbeitung von mineralischen Bindemittelzusammensetzungen ermöglichen. Im  
10 Besonderen soll die Wirkung des Dispergiermittels über möglichst lange Zeit aufrechterhalten bleiben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst werden kann.

Kern der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung eines  
15 Dispergiermittels für Feststoffpartikel, im Besonderen eines Dispergiermittels für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wobei ionisierbare Monomere **m1** und Seitenketten-tragende Monomere **m2** zu einem Copolymer polymerisiert werden, wobei sich das Verfahren dadurch auszeichnet, dass die Polymerisation durch eine lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt.

20 Wie sich gezeigt hat, kann durch eine lebende freie radikalische Polymerisation die Polymerstruktur, sowie die Sequenz der Polymerbausteine in effektiver Weise berechnet, verändern und/oder gesteuert werden. Dadurch können beispielsweise Copolymere mit Block- und/oder Gradientstrukturen in einfacher Art und Weise hergestellt werden. Zudem resultieren Copolymere, welche eine  
25 relativ enge Molekulargewichtsverteilung bzw. Polydispersität aufweisen. Die erfindungsgemässen Copolymere können somit in einem effizienten Verfahren in unterschiedlichsten Modifikationen in zuverlässiger und flexibler Art und Weise hergestellt werden.

Im Vergleich mit bekannten Dispergiermitteln weisen erfindungsgemäss  
30 hergestellte Dispergiermittel eine sehr gute Verflüssigungswirkungen in mineralischen Bindemittelzusammensetzungen auf. Diese bleibt zudem vergleichsweise lange aufrechterhalten.

Obschon die Herstellung von Polymeren durch lebende freie radikalische Polymerisation grundsätzlich bekannt ist, kommt es überraschend, dass sich damit auch sterisch anspruchsvolle Copolymere herstellen lassen, welche als Dispergiermittel für Feststoffpartikel und insbesondere für mineralische Bindemittelzusammensetzungen geeignet sind.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Dispergiermittels für Feststoffpartikel, im Besonderen eines Dispergiermittels für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wobei ionisierbare Monomere **m1** und Seitenketten-tragende Monomere **m2** zu einem Copolymer polymerisiert werden, wobei sich das Verfahren dadurch auszeichnet, dass die Polymerisation durch eine lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Copolymer, welches erhältlich ist durch das erfindungsgemäße Verfahren.

Die Struktur der Copolymere kann z.B. durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) analysiert und bestimmt werden. Insbesondere durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie lässt sich in an sich bekannter Weise aufgrund von Nachbargruppeneffekten im Copolymer und anhand von statistischen Auswertungen die Abfolge der Monomereinheiten im Copolymer bestimmen.

Mit den Begriffen "ionisierbare Monomere" und "ionisierbare Monomereinheiten" sind insbesondere Monomere bzw. polymerisierte Monomere gemeint, welche bei einem pH-Wert > 10, insbesondere bei einem pH Wert > 12, in anionischer Form oder negativ geladen vorliegen. Dies sind insbesondere H-Donor-Gruppen oder Säuregruppen. Besonders bevorzugt sind die ionisierbaren Gruppen Säuregruppen, wie z.B. Carbonsäure-,

Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Die Säuregruppen können auch als Anionen in deprotonierter Form oder als Salz mit einem Gegenion bzw. Kation vorliegen.

Eine radikalische Polymerisation kann grundsätzlich in drei Schritte aufgeteilt werden: Initiierung, Wachstum und Termination.

Die "lebende freie radikalische Polymerisation" wird auch als "kontrollierte freie radikalische Polymerisation" bezeichnet und ist dem Fachmann in anderen Zusammenhängen an sich bekannt. Der Begriff steht für Kettenwachstumsprozesse, bei denen im Wesentlichen keine Kettenabbruchsreaktionen (Transfer und Terminierung) stattfinden. Die lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt somit im Wesentlichen unter Abwesenheit von irreversiblen Übertragungs- oder Abbruchreaktionen. Diese Kriterien können beispielsweise erfüllt werden, wenn der Polymerisationsinitiator schon sehr früh während der Polymerisation verbraucht ist und ein Austausch zwischen den verschiedenen reaktiven Spezies geben ist, der mindestens so schnell abläuft wie die Kettenfortpflanzung selbst. Die Zahl der aktiven Kettenenden bleibt während der Polymerisation insbesondere im Wesentlichen konstant. Dadurch wird ein im Wesentlichen zeitgleiches und während dem gesamten Polymerisationsprozess anhaltendes Wachstum der Ketten ermöglicht. Dies ergibt entsprechend eine enge Molekulargewichtsverteilung bzw. Polydispersität.

Mit anderen Worten zeichnet sich die kontrollierte radikalische Polymerisation oder die lebend radikalische Polymerisation im Besonderen durch reversible oder gar fehlende Abbruch- oder Übertragungsreaktionen aus. Nach der Initiierung bleiben demnach die aktiven Zentren während der ganzen Reaktion erhalten. Alle Polymerketten werden gleichzeitig gebildet (initiiert) und wachsen kontinuierlich über die gesamte Zeit. Die radikalische Funktionalität des aktiven Zentrums bleibt im Idealfall auch noch nach vollständigem Umsatz der zu polymerisierenden Monomere erhalten. Diese besondere Eigenschaft der kontrollierten Polymerisationen ermöglicht es, durch sequenzielle Zugabe von verschiedenen Monomeren wohldefinierte Strukturen wie Gradienten- oder Blockcopolymere herzustellen.

Im Gegensatz dazu laufen bei der herkömmlichen freien radikalischen Polymerisation wie sie z.B. in der EP 1 110 981 A2 (Kao) beschrieben ist, alle drei Schritte (Initiierung, Wachstum und Termination) parallel ab. Die Lebensdauer der aktiven, wachsenden Ketten ist jeweils sehr gering und die Monomerkonzentration während des Kettenwachstums einer Kette bleibt im Wesentlichen konstant. Die so gebildeten Polymerketten verfügen über keine aktiven Zentren die für eine Anlagerung weiterer Monomere geeignet sind. Dieser Mechanismus lässt also keine Kontrolle über die Struktur der Polymere zu. Die Darstellung von Gradienten- oder Blockstrukturen mittels konventioneller freier radikalischer Polymerisation ist daher üblicherweise nicht möglich (siehe z.B.

"Polymere: Synthese, Synthese und Eigenschaften"; Autoren: Koltzenburg, Maskos, Nuyken; Verlag: Springer Spektrum; ISBN: 97-3-642-34772-6 sowie "Fundamentals of Controlled/living Radical Polymerization"; Verlag: Royal Society of Chemistry; Editoren: Tsarevsky, Sumerlin; ISBN: 978-1-84973-425-7).

Somit unterscheidet sich die "lebende freie radikalische Polymerisation" klar von der herkömmlichen "freien radikalischen Polymerisation" bzw. der nicht lebend bzw. nicht kontrolliert durchgeführten freien Polymerisation.

#### Bevorzugte Herstellverfahren

Bevorzugt erfolgt die Polymerisation durch Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT), Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) und/oder Atomtransfer-Radikal-Polymerisation (ATRP).

Bei der reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation wird die Kontrolle der Polymerisation durch eine reversible Kettenübertragungsreaktionen erreicht. Konkret addiert eine wachsende Radikalkette ein sogenannte RAFT-Agens, was zur Bildung eines intermediären Radikals führt. Das RAFT-Agens fragmentiert sodann und zwar so, dass erneut ein RAFT-Agens und ein für die Propagation zur Verfügung stehendes Radikal zurückgebildet werden. Auf diese Weise wird die Propagationswahrscheinlichkeit über alle Ketten gleichverteilt. Die

durchschnittliche Kettenlänge des gebildeten Polymers ist proportional zur RAFT-Agens Konzentration sowie zum Reaktionsumsatz. Als RAFT-Agentien werden insbesondere organische Schwefelverbindungen verwendet. Im Besonderen geeignet sind Dithioester, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und/oder Xanthate. Die Initiierung der Polymerisation kann auf konventionellem Weg mittels Initiatoren oder thermischer Selbstinitiierung erfolgen.

Bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation reagieren Nitroxide mit dem aktiven Kettenende reversibel zu einer sogenannten schlafenden Spezies. Das Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Kettenende liegt stark auf der Seite der schlafenden Spezies, wodurch die Konzentration an aktiver Spezies sehr gering ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei aktive Ketten treffen und abbrechen wird somit minimiert. Als NMP-Agens geeignet ist z.B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO).

Bei der Atomtransfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) wird die Konzentration freier Radikale durch Zusatz eines Übergangsmetallkomplexes und eines kontrollierenden Agens (Halogen-basiert) soweit erniedrigt wird, dass Kettenabbruchreaktionen, wie Disproportionierung oder Rekombination, weitestgehend zurückgedrängt werden.

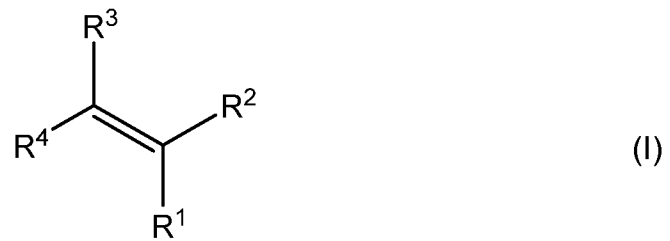
Im vorliegenden Zusammenhang hat sich die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT) als besonders bevorzugt herausgestellt.

Die Seitenketten-tragende Monomere **m2** beinhalten insbesondere Polyalkylenoxidseitenketten, bevorzugt Polyethylenoxid- und/oder Polypropylenoxidseitenketten.

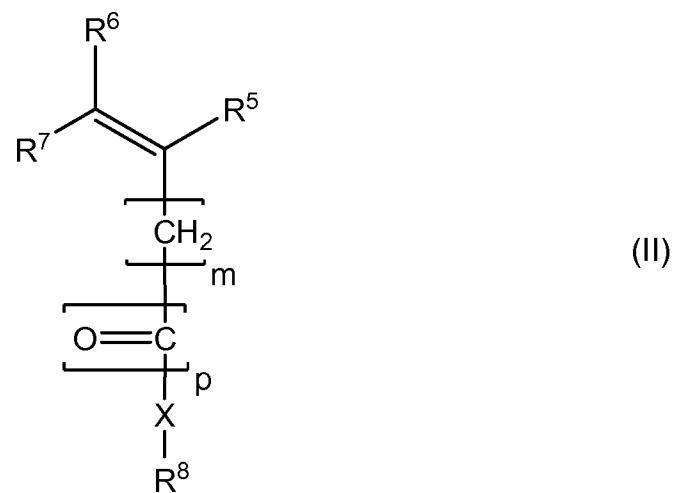
Die ionisierbaren Monomere **m1** umfassen bevorzugterweise Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen.

Insbesondere weisen die ionisierbaren Monomere **m1** eine Struktur gemäss der Formel I aufweisen:





Die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** verfügen bevorzugt über eine Struktur gemäss der Formel II:



5 wobei

$R^1$ , jeweils unabhängig voneinander, für  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_2\text{OM}$ ,  $-\text{O-PO(OM)}_2$  und/oder  $-\text{PO(OM)}_2$  steht,

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$ , jeweils unabhängig voneinander, für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,

10  $R^4$  und  $R^7$ , jeweils unabhängig voneinander, für H,  $-\text{COOM}$  oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,

oder wobei  $R^1$  mit  $R^4$  einen Ring bildet zu  $-\text{CO-O-CO-}$ ,

$M$ , unabhängig voneinander,  $\text{H}^+$ , ein Alkalimetallion, ein Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder  
15 eine organische Ammoniumgruppe darstellt;

$m = 0, 1$  oder  $2$  ist,

$p = 0$  oder  $1$  ist,

$X$ , jeweils unabhängig voneinander, für  $-O-$  oder  $-NH-$  steht,

$R^8$  für eine Gruppe der Formel  $-[AO]_n-R^a$  steht,

5 wobei  $A = C_2-$  bis  $C_4$ -Alkylen,  $R^a$  für  $H$ , eine  $C_1-$  bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, -Cycloalkylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht,

und  $n = 2 - 250$ , insbesondere  $10 - 200$  ist.

Nach erfolgter Polymerisierung bzw. in polymerisierter Form, sind die Monomere **m1** jeweils über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen  $R^1$  und  
10  $R^2$  trägt, sowie über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen  $R^3$  und  $R^4$  trägt, mit weiteren Monomeren kovalent verbunden.

Entsprechend sind nach erfolgter Polymerisierung bzw. in polymerisierter Form, die Monomere **m2** jeweils über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppe  $R^5$  trägt, sowie über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen  $R^6$  und  
15  $R^7$  trägt, mit weiteren Monomeren kovalent verbunden.

Ein Molverhältnis der eingesetzten Monomere **m1** zu den eingesetzten Monomeren **m2** liegt mit Vorteil im Bereich von  $0.5 - 6$ , insbesondere  $0.7 - 4$ , bevorzugt  $0.9 - 3.8$ , weiter bevorzugt  $1.0 - 3.7$  oder  $2 - 3.5$ .

Insbesondere sind  $R^1 = COOM$ ,  $R^2 = H$  oder  $CH_3$ ,  $R^3 = R^4 = H$ . Damit lässt sich  
20 das Copolymer auf der Basis von Acryl- oder Methacrylsäuremonomeren herstellen, was aus ökonomischer Sicht interessant ist. Zudem ergibt sich mit derartigen Copolymeren im vorliegenden Zusammenhang eine besonders gute Dispergierwirkung.

Ebenfalls vorteilhaft können Monomere mit  $R^1 = COOM$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = H$  und  $R^4$   
25  $= COOM$  sein. Entsprechende Copolymere lassen sich auf der Basis von Maleinsäuremonomeren herstellen.

Die Gruppe  $X$  der ionisierbaren Monomere **m2** steht mit Vorteil bei wenigstens  $75$  Mol-%, insbesondere bei wenigstens  $90$  Mol-%, speziell bei wenigstens  $95$  Mol-% oder wenigstens  $99$  Mol-% aller Monomere **m2** für  
30  $-O-$  (= Sauerstoffatom).

Vorteilhafterweise sind  $R^5 = H$  oder  $CH_3$ ,  $R^6 = R^7 = H$  und  $X = -O-$ . Damit lassen sich die Copolymere z.B. ausgehend von (Meth)acrylsäureestern, Vinyl-, (Meth)allyl- oder Isoprenolettern herstellen.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform stehen  $R^2$  und  $R^5$  jeweils für Mischungen aus 40 – 60 Mol-% H und 40 – 60 Mol-%  $-CH_3$ .

Gemäss weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist  $R^1 = COOM$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^5 = -CH_3$  und  $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$ .

Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform ist  $R^1 = COOM$ ,  $R^2 = R^5 = H$  oder  $-CH_3$  und  $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$ .

10 Speziell geeignet sind Monomere bei welchen  $R^1 = COOM$  ist;  $R^2$  und  $R^5$  jeweils unabhängig voneinander, für H,  $-CH_3$  oder Mischungen daraus stehen;  $R^3$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander gleich H oder  $-CH_3$  sind, bevorzugt H;  $R^4$  und  $R^7$  jeweils unabhängig voneinander für H oder  $-COOM$  stehen, bevorzugt für H.

15 Der Rest  $R^8$  in den Seitenketten-tragenden Monomere **m2** besteht, bezogen auf sämtliche Reste  $R^8$  der Monomere, insbesondere zu wenigstens 50 Mol-%, insbesondere wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 95 Mol-% oder wenigsten 99 Mol-%, aus einem Polyethylenoxid. Ein Anteil an Ethylenoxideinheiten bezogen auf sämtliche Alkylenoxideinheiten im  
20 Copolymer beträgt insbesondere mehr als 75 Mol-%, insbesondere mehr als 90 Mol-%, bevorzugt mehr als 95 Mol-% und im Speziellen 100 Mol-%.

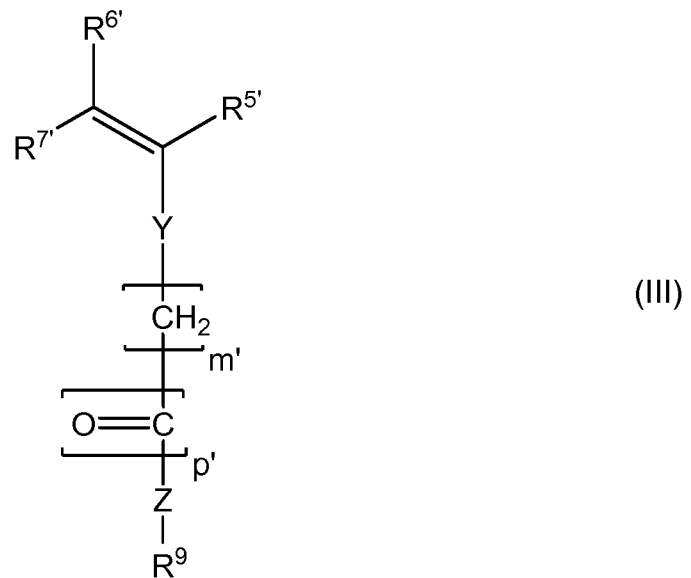
Insbesondere weist  $R^8$  im Wesentlichen keine hydrophoben Gruppen auf, insbesondere keine Alkylenoxide mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen. Damit ist insbesondere gemeint, dass ein Anteil an Alkylenoxiden mit drei oder mehr  
25 Kohlenstoffatomen bezogen auf sämtliche Alkylenoxide weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 2 Mol-%, bevorzugt weniger als 1 Mol-% oder weniger als 0.1 Mol-% beträgt. Im Besonderen liegen keine Alkylenoxide mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen vor oder deren Anteil beträgt 0 Mol-%.

$R^a$  steht mit Vorteil für H und/oder eine Methylgruppe. Besonders vorteilhaft ist  
30  $A = C_2$ -Alkylen und  $R^a$  steht für H oder eine Methylgruppe.

Insbesondere ist der Parameter  $n = 10 - 150$ , insbesondere  $n = 15 - 100$ , bevorzugt  $n = 17 - 70$ , im Speziellen  $n = 19 - 45$  oder  $n = 20 - 25$ . Im Besonderen in den genannten Vorzugsbereichen werden dadurch ausgezeichnete Dispergierwirkungen erzielt.

- 5 Besonders bevorzugt ist  $R^1 = \text{COOM}$  ist;  $R^2$  und  $R^5$ , unabhängig voneinander, für H,  $-\text{CH}_3$  oder Mischungen daraus stehen;  $R^3$  und  $R^6$ , unabhängig voneinander, für H oder  $-\text{CH}_3$ , bevorzugt für H, stehen;  $R^4$  und  $R^7$ , unabhängig voneinander, für H oder  $-\text{COOM}$ , bevorzugt für H, stehen; und wobei X bei  
 10 wenigstens 75 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 90 Mol-%, speziell bei wenigstens 99 Mol-% aller Monomere **m2** für -O- steht.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt während der Polymerisation wenigstens ein weiteres Monomer **ms** vor, welches polymerisiert wird, wobei es sich insbesondere um ein Monomer der Formel III handelt:



- 15 wobei  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $m'$  und  $p'$  wie  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $m$  und  $p$  wie vorstehend definiert sind;

Y, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung oder -O- steht;

- Z, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung, -O-  
 20 oder -NH- steht;

$R^9$ , jeweils unabhängig voneinander, für eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Alkylarylgruppe, Arylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyalkylgruppe, jeweils mit 1 – 20 C-Atomen, steht.

Nach erfolgter Polymerisierung bzw. in polymerisierter Form, sind die  
5 Monomere **ms** jeweils über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppe  $R^5$  trägt, sowie über das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen  $R^6$  und  $R^7$  trägt, mit weiteren Monomeren kovalent verbunden.

Vorteilhaft sind z.B. weitere Monomere **ms** wobei  $m' = 0$  ist,  $p' = 0$  ist, Z und Y eine chemische Bindung darstellen und  $R^9$  für eine Alkylarylgruppe mit 6 – 10  
10 C-Atomen steht.

Auch geeignet sind insbesondere weitere Monomere **ms** bei welchen  $m' = 0$  ist,  $p' = 1$  ist, Y für -O- steht, Z eine chemische Bindung darstellt und  $R^9$  für eine Alkylgruppe mit 1 – 4 C-Atomen steht.

Weiter sind weitere Monomere **ms** geeignet wobei  $m' = 0$  ist,  $p' = 1$  ist, Y für  
15 eine chemische Bindung steht, Z für -O- steht und  $R^9$  eine Alkylgruppe und/oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 – 6 C-Atomen darstellt.

Besonders vorteilhaft handelt es sich beim weiteren Monomer **ms** um Vinylacetat, Styrol und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat, insbesondere Hydroxyethylacrylat.

20 Besonders bevorzugt wird als Initiator für die Polymerisation eine Azoverbindung und/oder ein Peroxid als Radikalstarter eingesetzt, wobei es sich um wenigstens einen Vertreter ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dibenzoylperoxid (DBPO), Di-tert-butylperoxid, Diacetylperoxid, Azobisisobutyronitril (AIBN),  $\alpha,\alpha'$ -Azodiisobutyramidine dihydrochloride (AAPH)  
25 und/oder Azo-bis-isobutyramidin (AIBA) handelt.

Falls die Polymerisation in einer wässrigen Lösung oder in Wasser erfolgt, wird mit Vorteil  $\alpha,\alpha'$ -Azodiisobutyramidine dihydrochloride (AAPH) als Initiator verwendet.

Zur Kontrolle der Polymerisation wird insbesondere ein oder mehrere Vertreter  
30 aus der Gruppe bestehend aus Dithioester, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und/oder Xanthate verwendet werden.

Es hat sich als zudem vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisation zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, in einer wässrigen Lösung erfolgt.

Im Besonderen wird ein Copolymer mit einer Polydispersität (= gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  / zahlengemitteltes Molekulargewicht  $M_n$ ) des Copolymers  $< 1.5$ , insbesondere im Bereich von 1.0 – 1.4, speziell 1.1 – 1.3, hergestellt.

Ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht  $M_w$  des gesamten Copolymers liegt insbesondere im Bereich von 10'000 – 150'000 g/mol, vorteilhafterweise 12'000 – 80'000 g/mol, speziell 12'000 – 50'000 g/mol. Im vorliegenden Zusammenhang werden Molekulargewichte, wie das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $M_w$  oder das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_n$ , durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit Polyethylenglycol (PEG) als Standard bestimmt. Diese Technik ist dem Fachmann an sich bekannt.

Insbesondere wird während der Polymerisation ein Molverhältnis von freien ionisierbaren Monomere **m1** zu freien Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** wenigstens zeitweise verändert.

Im Speziellen beinhaltet die Veränderung des Molverhältnisses schrittweise und/oder eine kontinuierliche Änderung. Damit lässt sich in gut kontrollierbarer Weise eine Blockstruktur und/oder ein Konzentrationsgradient bzw. eine Gradientenstruktur ausbilden.

Optional erfolgt während der Polymerisation sowohl eine kontinuierliche Änderung als auch eine schrittweise Änderung des Molverhältnisses der freien ionisierbaren Monomere **m1** zu den freien Seitenketten-tragenden Monomeren **m2**. Diese schrittweise Änderung erfolgt dabei insbesondere zeitlich bevor die kontinuierliche Änderung durchgeführt wird. Dadurch ist z.B. ein Copolymer umfassen zwei oder mehr Abschnitte mit unterschiedlicher Struktur erhältlich.

Zur Bildung von Copolymeren mit Block- und/oder Gradientstrukturen werden die ionisierbaren Monomere **m1** und die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** bevorzugt wenigstens teilweise zeitlich versetzt zugegeben.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden bei der Polymerisation in einem ersten Schritt a) ein Teil der ionisierbaren Monomere

**m1** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die noch nicht umgesetzten ionisierbaren Monomere **m1** zusammen mit den Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei insbesondere im Wesentlichen in  
5 Abwesenheit von Seitenketten-tragenden Monomeren **m2**.

Dadurch ist in einfacher und kostengünstiger Art und Weise ein Copolymer mit einem Abschnitt, welcher im Wesentlichen aus polymerisierten ionisierbaren Monomeren **m1** und einem nachfolgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur besteht, herstellbar.

10 Entsprechend einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden bei der Polymerisation in einem ersten Schritt a) ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2** zusammen mit den  
15 ionisierbaren Monomeren **m1** polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei insbesondere im Wesentlichen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Dadurch ist z.B. in einfacher und kostengünstiger Art und Weise ein Copolymer mit einem Abschnitt, welcher im Wesentlichen aus polymerisierten  
20 Seitenketten-tragenden Monomere Monomeren **m2** und einem nachfolgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur besteht, herstellbar.

Dabei ist es vorteilhaft, die Schritte a) und b) unmittelbar aufeinander folgend durchzuführen. Dadurch können die Polymerisationsreaktion in den Schritten a) und b) bestmöglich aufrecht zu erhalten werden.

25 Die Polymerisation in Schritt a) wird insbesondere so lange durchgeführt, bis 0.1 – 100 Mol-%, insbesondere 1 – 95 Mol-%, bevorzugt 10 – 90 Mol-%, im Besonderen 25 – 85 Mol %, der ionisierbaren Monomere **m1** bzw. der Seitenkettentragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert sind.

Der Umsatz der Monomere **m1** und **m2** bzw. der Fortschritt der Polymerisation  
30 kann z.B. mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie, insbesondere

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), in an sich bekannter Weise kontrolliert werden.

Insbesondere besteht das Copolymer zu wenigstens 50 Mol-%, im Besonderen wenigstens 75 Mol-%, speziell wenigstens 90 Mol-% oder 95 Mol-%, aus  
5 ionisierbaren Monomeren **m1** und Seitenketten-tragenden Monomeren **m2**.

Das Copolymer wird im Besonderen als Polymer mit im Wesentlichen linearer Struktur hergestellt. Damit ist im Besonderen gemeint, dass sämtliche Monomereinheiten des Copolymers in einer einzigen und/oder unverzweigten Polymerkette angeordnet werden. Im Speziellen wird das Copolymer nicht mit einer  
10 sternförmigen Struktur hergestellt und/oder das Copolymer wird nicht als Bestandteil eines verzweigten Polymers eingebaut. Insbesondere wird das Copolymer nicht als Bestandteil eines Polymers bei welchen an einem zentralen Molekül mehrere, insbesondere drei oder mehr, in unterschiedliche Richtungen verlaufende Polymerketten angebracht werden, vorgesehen.

15 Das Copolymer kann in flüssiger oder fester Form hergestellt werden. Besonders bevorzugt liegt das Copolymer als Bestandteil einer Lösung oder Dispersion vor, wobei ein Anteil des Copolymers insbesondere 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 25 – 65 Gew.-% beträgt. Dadurch lässt sich das Copolymer beispielsweise sehr gut zu Bindemittelzusammensetzungen zugeben. Wird das  
20 Copolymer in Lösung, insbesondere in wässriger Lösung, hergestellt, kann zudem auf eine weitere Aufbereitung verzichtet werden.

Entsprechend einer anderen vorteilhaften Ausführungsform wird ein Copolymer in festem Aggregatzustand hergestellt, insbesondere in Form eines Pulvers, in Form von Pellets und/oder Platten. Dadurch wird insbesondere der  
25 Transport der Copolymere vereinfacht. Lösungen oder Dispersionen der Copolymere können z.B. durch Sprühtrocknung in den festen Aggregatzustand überführt werden.

Je nach Reaktionsführung können mit dem erfindungsgemässen Verfahren in kontrollierter Art und Weise Polymere mit vorgegebener oder wohldefinierter  
30 Struktur hergestellt werden. Insbesondere sind z.B. Copolymere mit



statistischer (= zufälliger) Monomerenverteilung, Copolymere mit Blockstruktur und und/oder Copolymere mit Gradientenstruktur erhältlich.

#### Copolymere mit statistischer Monomerenverteilung

Beispielsweise ist es möglich, die ionisierbaren Monomere **m1** und die  
5 Seitenketten-tragenden Monomere **m2** derart zu polymerisieren, dass im Copolymer eine statistische oder zufällige Monomerenverteilung gebildet wird.

Für die Herstellung eines Copolymers mit statistischer Monomerenverteilung wird bevorzugt eine Mischung aus ionisierbaren Monomere **m1** und Seitenketten-tragende Monomeren **m2** hergestellt und diese zusammen durch  
10 eine lebende freie radikalische Polymerisation zum Copolymer umgesetzt.

Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung des Copolymers mit statistischer Monomerenverteilung durch Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT), insbesondere in einer Lösung, speziell bevorzugt in einer wässrigen Lösung oder im Wesentlichen vollständig  
15 in Wasser. Mit Vorteil wird dabei die Mischung aus den Monomeren z.B. erwärmt, das RAFT-Agens hinzugegeben und die Reaktion durch Zugabe eines Initiators gestartet. Die Reaktion kann z.B. abgebrochen werden, wenn der Umsatz der Monomere  $\geq 90$  Mol-% beträgt.

#### Copolymere mit Blockstruktur

20 Gemäss einer anderen vorteilhaften Ausführungsform werden die ionisierbaren Monomere **m1** und die Seitenketten-tragende Monomere **m2** zu einem Copolymer mit Blockstruktur umgesetzt, wobei die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** im Wesentlichen in wenigstens einen ersten Block **A** und ionisierbaren Monomere **m1** im Wesentlichen in wenigstens einen zweiten  
25 Block **B**, eingebaut werden.

Dabei ist ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m1** im ersten Block **A** mit Vorteil kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m2** im ersten Block **A**. Zudem ist ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m2** im zweiten Block **B** ist im  
30 Besonderen kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m1** im zweiten Block **B**.

Folgendes Vorgehen hat sich zur Herstellung von Copolymeren umfassend eine Blockstruktur als besonders bevorzugt herausgestellt: In einem ersten Schritt a) werden wenigstens ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die ionisierbaren Monomeren **m1**, gegebenenfalls zusammen mit allenfalls noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Die Polymerisation in Schritt a) wird insbesondere so lange durchgeführt, bis 75 – 95 Mol-%, bevorzugt 85 – 95 Mol.-%, insbesondere 86 - 92 Mol-%, der ursprünglich vorgelegten Monomere **m2** umgesetzt bzw. polymerisiert sind.

Insbesondere wird die Polymerisation in Schritt b) entsprechend so lange durchgeführt, bis 75 – 95 Mol-%, insbesondere 80 - 92 Mol-%, der ursprünglich vorgelegten Monomere **m1** umgesetzt bzw. polymerisiert sind.

Die Reihenfolge der Schritte a) und b) kann aber prinzipiell auch getauscht werden.

Wie sich gezeigt hat, ist es von Vorteil, die Monomere **m1** bzw. **m2** in den Schritten a) und b) bis zu den vorstehend genannten Umsätzen umzusetzen. Zudem ist es vorteilhaft, die Schritte a) und b) unabhängig von der gewählten Reihenfolge unmittelbar aufeinander folgend durchzuführen. Dadurch können die Polymerisationsreaktion in den Schritten a) und b) bestmöglich aufrecht zu erhalten werden.

Das Verfahren kann z.B. durchgeführt werden, indem in Schritt a) Monomere **m2** in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, vorgelegt und sodann zu einem ersten Block **A** polymerisiert werden. Sobald der gewünschte Umsatz an Monomer **m2** erreicht ist (z.B. 75 – 95 Mol-%, insbesondere 80 - 92 Mol-%; siehe vorstehend), werden ohne zeitliche Verzögerung in Schritt b) Monomere **m1** zugegeben und die Polymerisation fortgesetzt. Dabei werden die Monomere **m1** insbesondere an den bereits gebildeten Block **A** angefügt, wodurch ein zweiter Block **B** gebildet wird. Die Polymerisation wird mit Vorteil wiederum so lange weitergeführt, bis der gewünschte Umsatz an Monomer **m1**

(z.B. 75 – 95 Mol-%, insbesondere 80 - 92 Mol-%; siehe vorstehend) erreicht ist. Dadurch wird z.B. ein Diblockcopolymer umfassend einen ersten Block **A** und einen damit verbundenen zweiten Block **B** erhalten.

Es können prinzipiell aber auch im ersten Schritt zuerst die ionisierbaren  
5 Monomere **m1** und erst im zweiten Schritt b) die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** in analoger Weise umgesetzt werden.

Die Monomere **m2** und allfällige weitere Monomere liegen im ersten Block **A** des Copolymers insbesondere statistisch oder zufällig verteilt vor. Ebenso liegen die Monomere **m1** und allfällige weitere Monomere im zweiten Block **B**  
10 des Copolymers insbesondere statistisch oder zufällig verteilt vor.

Mit anderen Worten liegt der wenigstens eine Block **A** und/oder der wenigstens eine Block **B** bevorzugt jeweils als Teilpolymer mit zufälliger Monomerenverteilung vor.

Der wenigstens eine erste Block **A** umfasst mit Vorteil aus 5 – 70,  
15 insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25, Monomeren **m2** und/oder der wenigstens eine zweite Block **B** umfasst 5 – 70, insbesondere 7 – 50, bevorzugt 20 – 40, Monomere **m1**.

Bevorzugt ist ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m1** im ersten Block **A** kleiner als 15 Mol-%, insbesondere kleiner als 10 Mol-%, speziell  
20 kleiner als 5 Mol-% oder kleiner als 1 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m2** im ersten Block **A**. Zudem ist ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m2** im zweiten Block **B** mit Vorteil kleiner als 15 Mol-%, insbesondere kleiner als 10 Mol-%, speziell kleiner als 5 Mol-% oder kleiner als 1 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m1** im zweiten Block **B**. Mit Vorteil  
25 sind beide Bedingungen zugleich erfüllt.

Damit liegen die Monomere **m1** und **m2** im Wesentlichen räumlich getrennt vor, was der Dispergierwirkung des Copolymers zu Gute kommt und im Hinblick auf die Verzögerungsproblematik vorteilhaft ist.

Der erste Block **A** besteht bezogen auf sämtliche Monomere im ersten Block **A**  
30 im Besonderen zu wenigstens 20 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, speziell wenigstens 75 Mol-% oder wenigstens 90 Mol-%, aus Monomeren **m2**

der Formel II. Der zweite Block **B** besteht bezogen auf sämtliche Monomere im zweiten Block **B** vorteilhafterweise zu wenigstens 20 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, speziell wenigstens 75 Mol-% oder wenigstens 90 Mol-%, aus Monomere **m1** der Formel I.

- 5 Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt in Schritt a) und/oder in Schritt b) wenigstens ein weiteres polymerisierbares Monomer **ms** vor. Das wenigstens eine weitere polymerisierbare Monomer **ms** wird in diesem Fall insbesondere zusammen mit dem Monomer **m1** und/oder dem Monomer **m2** polymerisiert.
- 10 Es ist aber auch möglich, zusätzlich zu Schritt a) und Schritt b) einen weiteren Schritt c) der Polymerisation des wenigstens eines weiteren polymerisierbaren Monomer **ms** vorzusehen. Dadurch kann ein Copolymer mit einem zusätzlichen Block **C** hergestellt werden. Insbesondere wird Schritt c) zeitlich zwischen Schritt a) und Schritt b) durchgeführt. Damit wird der zusätzliche
- 15 Block **C** räumlich zwischen den Blöcken **A** und **B** angeordnet.

Falls im ersten Block **A** vorhanden, weist das wenigstens eine weitere Monomer **ms** im ersten Block **A** mit Vorteil einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere im ersten Block **A**, auf.

- 20 Sofern im zweiten Block **B** vorhanden weist das wenigstens eine weitere Monomer **ms** im zweiten Block **B** insbesondere einen Anteil von 0.001 – 80 Mol-%, bevorzugt 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-% oder 50 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere im zweiten Block **B**, auf.

- Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform ist im ersten Block **A** und/oder im
- 25 zweiten Block **B** das wenigstens eine weitere Monomer **ms** mit einem Anteil von Anteil von 20 – 75 Mol-%, speziell 30 – 70 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere im jeweiligen Block, vorhanden.

Ein besonders vorteilhaftes Copolymer mit Blockstruktur weist wenigstens eines oder mehrere der folgenden Merkmale auf:

- 30 (i) Block **A** weist 7 – 40, insbesondere 10 – 25, Monomere **m2** auf und Block **B** weist 7 – 50, insbesondere 20 – 40, Monomere **m1** auf.

- (ii) Der erste Block **A** besteht bezogen auf sämtliche Monomere im ersten Block **A** zu wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 90 Mol-%, aus Monomeren **m2** der Formel II;
- (iii) Der zweite Block **B** besteht bezogen auf sämtliche Monomere im zweiten Block **B** zu wenigstens 75 Mol-%, bevorzugt wenigstens 90 Mol-%, aus Monomeren **m1** der Formel I;
- (iv) Ein Molverhältnis der Monomere **m1** zu den Monomeren **m2** im Copolymer liegt im Bereich von 0.5 – 6, bevorzugt 0.8 – 3.5;
- (v)  $R^1$  steht für COOM;
- (vi)  $R^2$  und  $R^5$  stehen für H oder  $CH_3$ , bevorzugt  $CH_3$ ;
- (vii)  $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$ ;
- (viii)  $m = 0$  und  $p = 1$ ;
- (ix)  $X = -O-$
- (x)  $A = C_2$ -Alkylen und  $n = 10 - 150$ , bevorzugt  $15 - 50$ ;
- (xi)  $R^a = H$  oder  $-CH_3$ , bevorzugt  $CH_3$ ;

Speziell bevorzugt ist ein Diblockcopolymer, bestehend aus den Blöcken **A** und **B**, welches zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Diblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Diblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert.

Ebenfalls vorteilhaft ist ein Triblockcopolymer, bestehend aus den Blöcken **A**, **B** und **C**, insbesondere in der Abfolge A-C-B, wobei das Triblockcopolymer zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Triblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Triblockcopolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert. Block **C** umfasst dabei mit Vorteil Monomer **ms** wie sie vorstehend beschrieben wurden oder Block **C** besteht daraus.

In einer speziellen Ausführungsform ist in diesen Diblockcopolymeren oder Triblockcopolymeren zudem in Block **A** und **B** zusätzlich ein weiteres Monomer **ms** wie es vorstehend beschrieben wurde, enthalten.

#### Copolymere mit Gradientenstruktur

- 5 Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform werden die ionisierbaren Monomere **m1** und die Seitenketten-tragende Monomere **m2** wenigstens in einem Abschnitt des Copolymers unter Ausbildung eines Konzentrationsgradienten und/oder einer Gradientenstruktur zusammen polymerisiert.
- 10 Der Begriff "Gradientenstruktur" oder "Konzentrationsgradient" steht vorliegend insbesondere für eine kontinuierliche Änderung der lokalen Konzentration einer Monomers in wenigstens einem Abschnitt in einer Richtung entlang des Rückgrats des Copolymers. Eine andere Bezeichnung für "Konzentrationsgradient" ist "Konzentrationsgefälle".
- 15 Der Konzentrationsgradient kann z.B. im Wesentlichen konstant sein. Dies entspricht einer linearen Ab- oder Zunahme der lokalen Konzentration der jeweiligen Monomere im wenigstens einen Abschnitt entlang der Richtung des Rückgrats des Copolymers. Es ist aber möglich, dass sich der Konzentrationsgradient entlang der Richtung des Rückgrats des Copolymers
- 20 ändert. In diesem Fall liegt eine nichtlineare Ab- oder Zunahme der lokalen Konzentration der jeweiligen Monomere vor. Der Konzentrationsgradient erstreckt sich dabei insbesondere über wenigstens 10, insbesondere wenigstens 14, bevorzugt wenigstens 20 oder wenigstens 40, Monomere des Copolymers.
- 25 Im Gegensatz dazu werden abrupte bzw. sprunghafte Konzentrationsänderungen von Monomeren, wie sie z.B. bei Blockcopolymeren auftreten, nicht als Konzentrationsgradient bezeichnet.
- Der Ausdruck "lokale Konzentration" bezeichnet im vorliegenden Zusammenhang die Konzentration eines bestimmten Monomers an einer
- 30 vorgegebenen Stelle des Polymerrückgrats. In der Praxis lässt sich die lokale Konzentration bzw. der Mittelwert der lokalen Konzentration z.B. durch

Bestimmung der Monomerumsätze während der Herstellung des Copolymers ermitteln. Hierbei können die in einem bestimmten Zeitraum umgesetzten Monomere ermittelt werden. Die gemittelte lokale Konzentration entspricht dabei insbesondere dem Verhältnis des Molanteils eines bestimmten im  
5 betrachteten Zeitraum umgesetzten Monomers zur Gesamtmolmenge der im betrachteten Zeitraum umgesetzten Monomere.

Die Umsätze der Monomere können z.B. mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), und unter Berücksichtigung der eingesetzten  
10 Mengen an Monomeren in an sich bekannter Weise bestimmt werden.

Das hergestellte Copolymer kann auch mehr als einen Abschnitt mit einer Gradientenstruktur aufweisen, insbesondere zwei, drei, vier oder noch mehr Abschnitte, welche z.B. hintereinander angeordnet sind. Falls vorhanden, können in den verschiedenen Abschnitten jeweils unterschiedliche  
15 Gradientenstrukturen oder Konzentrationsgefälle vorliegen.

Bevorzugt nimmt in dem wenigstens einem Abschnitt mit einer Gradientenstruktur eine lokale Konzentration des wenigstens einen ionisierbaren Monomers **m1** entlang des Polymerrückgrats kontinuierlich zu, während eine lokale Konzentration des wenigstens einen Seitenketten-  
20 tragenden Monomers **m2** entlang des Polymerrückgrats kontinuierlich abnimmt, oder umgekehrt.

Eine lokale Konzentration des ionisierbaren Monomers **m1** am ersten Ende des wenigstens einen Abschnitts mit der Gradientenstruktur ist insbesondere geringer als am zweiten Ende des Abschnitts mit Gradientenstruktur, während  
25 eine lokale Konzentration des Seitenketten-tragenden Monomers **m2** am ersten Ende des Abschnitts mit Gradientenstruktur grösser ist als am zweiten Ende des Abschnitts mit Gradientenstruktur, oder umgekehrt.

Insbesondere gilt, dass bei einer Aufteilung des wenigstens einen Abschnitts mit Gradientenstruktur in 10 gleich lange Unterabschnitte, die gemittelte lokale  
30 Konzentration des wenigstens einen ionisierbaren Monomers **m1** in den jeweiligen Unterabschnitten entlang des Polymerrückgrats in wenigstens 3,

insbesondere in wenigstens 5 oder 8, aufeinanderfolgenden Unterabschnitten zunimmt, während die gemittelte lokale Konzentration des wenigstens einen Seitenketten-tragenden Monomers **m2** in den jeweiligen Unterabschnitten entlang des Polymerrückgrats in wenigstens 3, insbesondere in wenigstens 5  
5 oder 8, aufeinanderfolgenden Unterabschnitten abnimmt, oder umgekehrt.

Im Speziellen ist dabei eine Zunahme oder Abnahme der gemittelten lokalen Konzentration des wenigstens einen ionisierbaren Monomers **m1** in den aufeinanderfolgenden Unterabschnitten im Wesentlichen konstant, während mit Vorteil eine Abnahme oder Zunahme der gemittelten lokalen Konzentration  
10 des wenigstens einen Seitenketten-tragenden Monomereinheit **m2** in den aufeinanderfolgenden Unterabschnitten im Wesentlichen ebenfalls konstant ist.

Folgendes Vorgehen hat sich zur Herstellung von Copolymeren umfassend eine Gradientenstruktur als besonders bevorzugt herausgestellt: In einem ersten Schritt a) werden wenigstens ein Teil der Seitenketten-tragenden  
15 Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die ionisierbaren Monomeren **m1** zusammen mit noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, polymerisiert. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1**.

Auch möglich ist es, in einem ersten Schritt a) wenigstens ein Teil der ionisierbaren Monomere **m1** umzusetzen oder zu polymerisieren und nach Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, gegebenenfalls zusammen mit allenfalls noch nicht umgesetzten ionisierbaren Monomere **m1**, zu  
25 polymerisieren. Schritt a) erfolgt dabei im Besonderen in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m2**.

Insbesondere gemäss dem erstgenannten Verfahren lassen sich in effizienter Weise und kostengünstiger Art und Weise Copolymere mit einem Anschnitt bestehend im Wesentlichen aus polymerisierten Seitenketten-tragenden  
30 Monomere Monomeren **m2** und mit einem darauf folgenden Abschnitt mit Gradientenstruktur herstellen.



Die Polymerisation in Schritt a) wird dabei insbesondere so lange durchgeführt, bis 1 – 74 Mol-%, bevorzugt 10 – 70 Mol-%, im Besonderen 25 – 70 Mol %, speziell 28 – 50 Mol-% oder 30 – 45 Mol-% der Seitenkettentragenden Monomere **m2** bzw. der ionisierbaren Monomere **m1** umgesetzt oder  
5 polymerisiert sind.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform liegt in Schritt a) und/oder in Schritt b) wenigstens ein weiteres polymerisierbares Monomer **ms** der Formel III vor. Das wenigstens eine weitere polymerisierbare Monomer **ms** wird in diesem Fall insbesondere zusammen mit dem Monomer **m1** und/oder  
10 dem Monomer **m2** polymerisiert.

Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform weist der wenigstens eine Abschnitt mit der Gradientenstruktur, bezogen auf eine Gesamtlänge des Polymerrückgrats, eine Länge von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%, auf.

15 Vorteilhafterweise weist der wenigstens eine Abschnitt mit der Gradientenstruktur, bezogen auf eine Gesamtanzahl an Monomeren im Polymerrückgrat, einen Anteil von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%, an Monomeren auf.

Im Besonderen verfügt der wenigstens eine Abschnitt mit Gradientenstruktur,  
20 bezogen auf das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des gesamten Copolymers, einen Gewichtsanteil von mindestens 30%, insbesondere mindestens 50%, bevorzugt mindestens 75% oder 90%.

Damit kommt der Abschnitt mit Gradientenstruktur mit dem Konzentrationsgradienten bzw. der Gradientenstruktur im besonderen Masse  
25 zum Tragen.

Der wenigstens eine Abschnitt mit Gradientenstruktur umfasst mit Vorteil 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25 Monomere **m1** und 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25, Monomere **m2**.

Vorteilhaft ist es, wenn wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50  
30 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol-%

oder wenigstens 95 Mol-%, der ionisierbaren Monomere **m1** im wenigstens einen Abschnitt, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, vorliegen.

Ebenfalls vorteilhaft liegen wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol-%  
5 oder wenigstens 95 Mol-%, der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** im wenigstens einen Abschnitt, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, vorliegen.

Speziell bevorzugt gelten die beiden letzten vorgenannten Bedingungen gleichzeitig.

10 In einer anderen vorteilhaften Ausführungsform verfügt das Copolymer zusätzlich zum wenigstens einen Abschnitt, welcher eine Gradientenstruktur aufweist, über einen weiteren Abschnitt, wobei über den gesamten Abschnitt im Wesentlichen eine konstante lokale Konzentration der Monomere und/oder  
15 eine statistischen oder zufällige Verteilung der Monomere vorliegt. Dieser Abschnitt kann z.B. aus Monomeren einer einzigen Sorte bestehen oder aus mehreren unterschiedlichen Monomeren, welche statistisch verteilt sind. In diesem Abschnitt liegt jedoch insbesondere keine Gradientenstruktur bzw. kein Konzentrationsgradient entlang dem Polymerrückgrat vor.

Da Copolymer kann auch mehr als einen weiteren Abschnitt aufweisen, z.B.  
20 zwei, drei, vier oder noch mehr Abschnitte, welche sich in chemischer und/oder struktureller Hinsicht unterscheiden können.

Bevorzugt schliesst der Abschnitt mit der Gradientenstruktur unmittelbar an den weiteren Abschnitt mit der statistischen Monomerenverteilung an.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass derartige Copolymere  
25 im Hinblick auf die Verflüssigungswirkung und die Aufrechterhaltung derselben über die Zeit unter Umständen noch vorteilhafter sind.

Insbesondere umfasst der weitere Abschnitt mit der statistischen Verteilung ionisierbare Monomere **m1** und/oder Seitenketten-tragende Monomere **m2**.

Bezogen auf sämtliche darin enthaltenen Monomere umfasst der weitere  
30 Abschnitt mit der statistischen Monomerverteilung in einer Ausführungsform der Erfindung z.B. vorteilhafterweise wenigstens 30 Mol-%, insbesondere

wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-%, im Besonderen wenigstens 90 Mol-% oder wenigstens 95 Mol-%, ionisierbare Monomere **m1**. Ein allenfalls vorhandener Anteil von Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung ist dabei  
5 insbesondere kleiner als 25 Mol-%, speziell kleiner als 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m1** im weiteren Abschnitt. Insbesondere liegen im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung keine Seitenketten-tragenden Monomere **m2** vor.

Gemäss einer weiteren und besonders vorteilhaften Umsetzung der Erfindung  
10 umfasst der weitere Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung, bezogen auf sämtliche darin enthaltenen Monomere, wenigstens 30 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-% im Besonderen wenigstens 90 Mol-% oder wenigstens 95 Mol-%, Seitenketten-tragenden Monomere **m2**. In diesem Fall ist ein allenfalls vorhandener Anteil  
15 von ionisierbaren Monomeren **m1** im weiteren Abschnitt im Besonderen kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m2** im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung. Insbesondere liegen im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung keine ionisierbaren Monomere **m1** vor.

20 Es hat sich als zweckmässig erweisen, dass der weitere Abschnitt insgesamt 5 – 70, insbesondere 7 – 40, bevorzugt 10 – 25 Monomere umfasst. Dabei handelt es sich insbesondere um Monomere **m1** und/oder **m2**.

Ein Verhältnis der Anzahl Monomereinheiten im wenigstens einen Abschnitt mit Gradientenstruktur zur Anzahl Monomere im wenigstens einen weiteren  
25 Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung liegt mit Vorteil im Bereich von 99:1 – 1:99, insbesondere 10:90 – 90:10, bevorzugt 80:20 – 20:80, speziell 70:30 – 30:70.

Ein besonders vorteilhaftes Copolymer mit Gradientenstruktur weist wenigstens eines oder mehrere der folgenden Merkmale auf:

- (i) Das Copolymer besteht zu wenigstens 75 Mol-%, speziell wenigstens 90 Mol-% oder 95 Mol-%, aus ionisierbaren Monomeren **m1** und Seitenketten-tragenden Monomeren **m2**;
- (ii) Das Copolymer umfasst oder besteht aus dem wenigstens einen  
5 Abschnitt mit Gradientenstruktur und einen weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung;
- (iii) Der weitere Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung umfasst  
10 Seitenketten-tragende Monomere **m2**, insbesondere wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 75 Mol-% im Besonderen wenigstens 90 Mol-% oder wenigstens 95 Mol-%, bezogen auf sämtliche im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung enthaltenen Monomere. Ein  
15 allenfalls vorhandener Anteil von ionisierbaren Monomeren **m1** im weiteren Abschnitt ist kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner 10 Mol-% oder kleiner als 5 Mol-%, bezogen auf sämtliche Monomere **m2** im weiteren Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung ist.
- (iv) Ein Molverhältnis der Monomere **m1** zu den Monomeren **m2** im Copolymer liegt im Bereich von 0.5 – 6, bevorzugt 0.8 – 3.5;
- (v)  $R^1$  steht für COOM;
- (vi)  $R^2$  und  $R^5$  stehen für H oder  $CH_3$ , bevorzugt  $CH_3$ ;
- 20 (vii)  $R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H$ ;
- (viii)  $m = 0$  und  $p = 1$ ;
- (ix)  $X = -O-$
- (x)  $A = C_2$ -Alkylen und  $n = 10 - 150$ , bevorzugt  $15 - 50$ ;
- (xi)  $R^a = H$  oder  $-CH_3$ , bevorzugt  $CH_3$ ;
- 25 Speziell bevorzugt ist ein Copolymer, bestehend aus einem Abschnitt mit Gradientenstruktur und einem Abschnitt mit statistischer Monomerenverteilung, welches zumindest sämtliche Merkmale (i) – (iv) aufweist. Weiter bevorzugt ist dabei ein Copolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) aufweist. Noch weiter bevorzugt ist ein Copolymer welches sämtliche Merkmale (i) – (xi) in den  
30 jeweils bevorzugten Ausführungen realisiert.

### Verwendung der Copolymere

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines wie vorstehend beschriebenen Copolymers als Dispergiermittel für Feststoffpartikel.

Der Begriff "Feststoffpartikel" steht dabei für Partikel aus anorganischen und/oder organischen Materialien. Im Besonderen handelt es sich um  
5 anorganische und/oder mineralische Partikel.

Besonders vorteilhaft wird das Copolymer verwendet als Dispergiermittel für mineralische Bindemittelzusammensetzungen. Das Copolymer kann insbesondere zur Verflüssigung, zur Wasserreduktion und/oder zur  
10 Verbesserung der Verarbeitbarkeit einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung eingesetzt werden.

Insbesondere kann das Copolymer zur Verlängerung der Verarbeitbarkeit einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung eingesetzt werden.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung zudem eine mineralische  
15 Bindemittelzusammensetzung, enthaltend mindestens ein wie vorstehend beschriebenes Copolymer.

Die mineralische Bindemittelzusammensetzung enthält zumindest ein mineralisches Bindemittel. Unter dem Ausdruck "mineralisches Bindemittel" ist insbesondere ein Bindemittel zu verstehen, welches in Anwesenheit von  
20 Wasser in einer Hydratationsreaktion zu festen Hydraten oder Hydratphasen reagiert. Dies kann beispielsweise ein hydraulisches Bindemittel (z.B. Zement oder hydraulischer Kalk), ein latent hydraulisches Bindemittel (z.B. Schlacke), ein puzzolanisches Bindemittel (z.B. Flugasche) oder ein nicht hydraulisches Bindemittel (Gips oder Weisskalk) sein.

25 Insbesondere enthält das mineralische Bindemittel oder die Bindemittelzusammensetzung ein hydraulisches Bindemittel, bevorzugt Zement. Besonders bevorzugt ist ein Zement mit einem Zementklinkeranteil von  $\geq 35$  Gew.-%. Insbesondere ist der Zement vom Typ CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV oder CEM V (gemäss Norm EN 197-1). Ein Anteil des  
30 hydraulischen Bindemittels am gesamten mineralischen Bindemittel beträgt mit Vorteil wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 20 Gew.-%, bevorzugt

wenigstens 35 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 65 Gew.-%. Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform besteht das mineralische Bindemittel zu  $\geq 95$  Gew.-% aus hydraulischem Bindemittel, insbesondere aus Zement oder Zementklinker.

- 5 Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn das mineralische Bindemittel oder die mineralische Bindemittelzusammensetzung andere Bindemittel enthält oder daraus besteht. Dies sind insbesondere latent hydraulische Bindemittel und/oder puzzolanische Bindemittel. Geeignete latenthyaule und/oder puzzolanische Bindemittel sind z.B. Schlacke, Flugasche und/oder Silicastaub.
- 10 Ebenso kann die Bindemittelzusammensetzung inerte Stoffe wie z.B. Kalkstein, Quarzmehle und/oder Pigmente enthalten. In einer vorteilhaften Ausführungsform enthält das mineralische Bindemittel 5 – 95 Gew.-%, insbesondere 5 – 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 – 35 Gew.-%, latenthyaule und/oder puzzolanische Bindemittel. Vorteilhafte
- 15 latenthyaule und/oder puzzolanische Bindemittel sind Schlacke und/oder Flugasche.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das mineralische Bindemittel ein hydraulisches Bindemittel, insbesondere Zement oder Zementklinker, und ein latenthyaules und/oder puzzolanisches
- 20 Bindemittel, bevorzugt Schlacke und/oder Flugasche. Der Anteil des latenthyaule und/oder puzzolanischen Bindemittels beträgt dabei besonders bevorzugt 5 – 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 – 35 Gew.-%, während wenigstens 35 Gew.-%, im Speziellen wenigstens 65 Gew.-%, des hydraulischen Bindemittels vorliegen.

- 25 Bei der mineralischen Bindemittelzusammensetzung handelt es sich bevorzugt um eine Mörtel- oder Betonzusammensetzung.

Die mineralische Bindemittelzusammensetzung ist insbesondere eine verarbeitbare und/oder mit Wasser angemachte mineralische Bindemittelzusammensetzung.

Ein Gewichtsverhältnis von Wasser zu Bindemittel in der mineralischen Bindemittelzusammensetzung liegt bevorzugt im Bereich von 0.25 – 0.7, insbesondere 0.26 – 0.65, bevorzugt 0.27 – 0.60, im Speziellen 0.28 – 0.55.

Das Copolymer wird mit Vorteil mit einem Anteil von 0.01 – 10 Gew.-%, insbesondere 0.1 – 7 Gew.-% oder 0.2 – 5 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt, eingesetzt. Der Anteil des Copolymers bezieht sich dabei auf das Copolymer an sich. Bei einem Copolymer in Form einer Lösung ist entsprechend der Feststoffgehalt massgebend.

Ein zusätzlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf einen Formkörper, insbesondere ein Bestandteil eines Bauwerks, erhältlich durch Aushärten einer wie vorstehend beschriebenen mineralischen Bindemittelzusammensetzung enthaltend ein Copolymer nach Zugabe von Wasser. Ein Bauwerk kann z.B. eine Brücke, ein Gebäude, ein Tunnel, eine Fahrbahn, oder ein Start- und Landebahn sein.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

### **Kurze Beschreibung der Zeichnung**

Die zur Erläuterung der Ausführungsbeispiele verwendeten Figuren zeigen:

Fig.1: Den zeitlichen Verlauf der Monomerenumsätze bei der Herstellung eines erfindungsgemässen Copolymers (**P4**);

Fig. 2: Eine schematische Darstellung einer möglichen Struktur eines Copolymers, welche sich aus den Umsätzen gemäss Fig. 1 ableiten lässt.

### **Ausführungsbeispiele**

#### 1. Herstellungsbeispiele für Polymere

##### 1.1 Statistisches Polymer **R1**

Zu Vergleichszwecken wurde ein Polymer **R1** mit statistischer bzw. zufälliger Monomerenverteilung hergestellt. Polymer **R1** wurde durch polymer-analoge Veresterung (PAE) hergestellt. Dabei wurde im Wesentlichen wie in der EP 1 138 697 B1 auf Seite 7 Zeile 20 bis Seite 8 Zeile 50, sowie in den darin  
5 genannten Beispielen beschrieben, vorgegangen. Konkret wurde eine Polymethacrylsäure mit Methoxy-Polyethylenglykol<sub>1000</sub> (einseitig Methoxy-terminiertes Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulgewicht von 1'000 g/mol; ~20 Ethylenoxideinheiten/Molekül) verestert, so dass ein Molverhältnis von Methacrylsäureeinheiten zu Estergruppen gleich 1 resultierte (**M1/M2** = 1).  
10 Der Feststoffgehalt des Polymers **R1** beträgt rund 40 Gew.-%.

### 1.2 Diblockcopolymer **P1**

Zur Herstellung eines Diblockcopolymeres **P1** mittels RAFT-Polymerisation wurden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Inertgaseinleitungsrohr 57.4 g 50%-iges  
15 Methoxy-Polyethylenglykol<sub>1000</sub>-Methacrylat (0.03 mol; mittleres Molekulgewicht: 1'000 g/mol; ~20 Ethylenoxideinheiten/Molekül) und 18.4 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter Inertgasstrom (N<sub>2</sub>) wurde während dem Aufwärmen und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt.

20 Zum Gemisch wurden sodann 273 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentanoic acid (0.85 mmol; RAFT-Agens) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hatte, wurden 42 mg AIBN (0.26 mmol; Initiator) zugegeben. Von nun an wurde der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, über 80 Mol-% betrug, wurden dem Reaktionsgemisch 2.33 g Methacrylsäure  
25 (0.03 mol) zugegeben. Das Gemisch wurde für weitere 4 h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück blieb eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 40 Gew.-%. Das Molverhältnis von Methacrylsäure zu Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat  
30 beträgt 1.

### 1.3 Statistisches Polymer **P2**



Es wurde ein zweites Polymer **P2** mit statistischer bzw. zufälliger Monomerenverteilung hergestellt. Dabei wurde analog zur Herstellung von Polymer **P1** (vorangehendes Kapitel) vorgegangen, die Methacrylsäure jedoch bereits zu Beginn zusammen mit dem Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat vorgelegt. Der Feststoffgehalt des Polymers **P2** beträgt wiederum rund 40 Gew.-%.

#### 1.4 Diblockcopolymer **P3**

Diblockcopolymer **P3** wurde analog zu Diblockcopolymer **P1** hergestellt, wobei aber anstelle von Methoxy-Polyethylenglykol<sub>1000</sub>-Methacrylat die entsprechende Menge an Methoxy-Polyethylenglykol<sub>400</sub>-Methacrylat (mittleres Molekülgewicht: 400 g/mol; ~9 Ethylenoxideinheiten/Molekül) verwendet wurde. Der Feststoffgehalt des Polymers **P3** liegt wiederum bei rund 40 Gew.-%.

#### 1.5 Copolymer mit Gradientenstruktur **P4**

Zur Herstellung des Gradientpolymers mittels RAFT-Polymerisation werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 22 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter N<sub>2</sub>-Inertgasstrom wird während des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 378 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentansäure (1.35 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 67 mg AIBN (0.41 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, 65 Mol-% beträgt, werden innert 20 min 4.66 g Methacrylsäure (0.05 mol) gelöst in 20 g H<sub>2</sub>O zugtropft. Nach Beendigung wird das Gemisch für weitere 4 h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 35%. Das

so erhaltene Copolymer mit Gradientenstruktur wird als Copolymer **P4** bezeichnet.

In Fig. 1 ist der zeitliche Verlauf der Monomerenumsätze bei der Herstellung des Copolymers **P4** dargestellt. Die Monomerenumsätze wurden zu den in Fig. 1 angegebenen Zeiten während der Herstellung des Copolymers durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) in an sich bekannter Weise bestimmt. Die obere gepunktete Kurve, welche im Ursprung zum Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten beginnt, stellt den prozentualen Umsatz der Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat-Monomere (= Seitenketten-tragenden Monomere **m2**) dar (Skala rechts). Die untere gepunktete Kurve, welche zum Zeitpunkt  $t = 25$  Minuten beginnt, stellt den prozentualen Umsatz der Methacrylsäure-Monomere (= ionisierbaren Monomere **m1**) dar (Skala rechts). Die ausgezogene Linie mit den rautenförmigen Punkten gibt die Anzahl an Seitenketten-tragenden Monomere **m2** an, welche seit dem vorangehenden Messpunkt polymerisiert wurden (=  $n(\mathbf{M2})$ ; linke Skala). Entsprechend stellt die ausgezogene Linie mit den dreieckförmigen Punkten die Anzahl an ionisierbaren Monomere **m1** an, welche seit dem vorangehenden Messpunkt polymerisiert wurden (=  $n(\mathbf{M1})$ ; linke Skala).

Berechnet man aus den Angaben in Fig. 1 für den Zeitraum von 0 bis 55 Minuten zum jeweiligen Zeitpunkt das Verhältnis  $n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$  sowie  $n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$ , ergeben sich folgend Werte:

*Tabelle 1: Monomerenverhältnisse während der Herstellung des Copolymers **P4**.*

Zeitpunkt	$n(\mathbf{M2})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$	$n(\mathbf{M1})/[n(\mathbf{M1}) + n(\mathbf{M2})]$
15	100%	0%
25	100%	0%
30	33%	67%
35	29%	71%
40	25%	75%

45	17%	83%
55	10%	90%

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei der Herstellung des Copolymers **P4** während den ersten 25 Minuten ein Abschnitt bestehen aus 100% Seitenketten-tragenden Monomeren **m2** gebildet wird und anschliessend ein  
5 Abschnitt in welchem der Anteil an Seitenketten-tragenden Monomere **m2** kontinuierlich abnimmt, während der Anteil an ionisierbaren Monomeren **m1** kontinuierlich zunimmt.

In Fig. 2 ist zudem eine mögliche Struktur des Copolymers **P4** schematisch dargestellt. Diese lässt sich unmittelbar aus den in Fig. 1 genannten Umsätzen  
10 herleiten. Die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** (= polymerisierte Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat-Monomere) sind dabei als Kreis mit gewundenem Fortsatz dargestellt. Die ionisierbaren Monomere **m1** sind als hantelförmige Symbole dargestellt.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass Copolymer **P4** eine ersten Abschnitt mit  
15 Gradientenstruktur sowie einen weiteren Abschnitt, bestehend im Wesentlichen aus Seitenketten-tragenden Monomeren, umfasst.

#### 1.5 Copolymer mit Gradientenstruktur P5

Zur Herstellung des Gradientpolymers mittels RAFT-Polymerisation werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk,  
20 Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 22 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter N<sub>2</sub>-Inertgasstrom wird während des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch  
25 werden nun 378 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentansäure (1.35 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 67 mg AIBN (0.41 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, 45 Mol-% beträgt, werden innert 20 min 4.66 g Methacrylsäure (0.05 mol) gelöst in 20 g H<sub>2</sub>O zugtropft. Nach Beendigung wird das Gemisch für weitere 4 h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 35%. Das so erhaltene Copolymer mit Gradientenstruktur wird als Copolymer **P2** bezeichnet.

### 1.5 Copolymer mit Gradientenstruktur P6

Zur Herstellung des Gradientpolymers mittels RAFT-Polymerisation werden in einem Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, Rührwerk, Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr 57.4 g 50 %-iges Methoxy-Polyethylenglykol1000-Methacrylat (0.03 mol) und 22 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Ein leichter N<sub>2</sub>-Inertgasstrom wird während des Aufwärmens und der ganzen restlichen Reaktionsdauer durch die Lösung geführt. Zum Gemisch werden nun 378 mg 4-Cyano-4-(thiobenzoyl)pentansäure (1.35 mmol) gegeben. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 67 mg AIBN (0.41 mmol) zugegeben. Von nun an wird der Umsatz mittels HPLC regelmässig bestimmt.

Sobald die Umsetzung, bezogen auf Methoxy-Polyethylenglykol-Methacrylat, 30 Mol-% beträgt, werden innert 20 min 4.66 g Methacrylsäure (0.05 mol) gelöst in 20 g H<sub>2</sub>O zugtropft. Nach Beendigung wird das Gemisch für weitere 4 h reagieren und anschliessend abkühlen gelassen. Zurück bleibt eine klare, leicht rötliche, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von rund 35 %. Das so erhaltene Copolymer mit Gradientenstruktur wird als Copolymer **P6** bezeichnet.

### 2. Polydispersität

Die Polydispersität der erfindungsgemässen Polymere beträgt durchwegs ca. 1.2. Demgegenüber weist das durch polymeranaloge Veresterung hergestellte Vergleichspolymer **R1** eine Polydispersität von ca. 1.5 auf.

### 3. Mörtelversuche

Zur Bestimmung der Dispergierwirkung der Polymere wurde jeweils das Ausbreitmass von angemachten Mörtelmischungen gemäss EN 1015-3 zu verschiedenen Zeiten gemessen. Zur Herstellung der Mörtel wurde Zement  
5 (Typ CEM I), Sande (Gröstkorn 8 mm), Kalksteinfüller und Wasser ( $w/z = 0.49$ ) verwendet .

Dabei hat sich gezeigt, dass sämtliche Copolymere eine gute und lang anhaltende Verflüssigungswirkung zeigen.

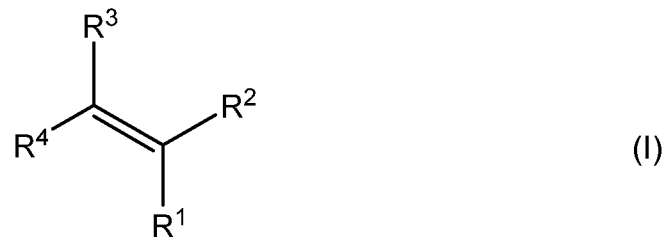
Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind jedoch lediglich als  
10 illustrative Beispiele zu verstehen, welche im Rahmen der Erfindung beliebig abgewandelt werden können.

## Patentansprüche

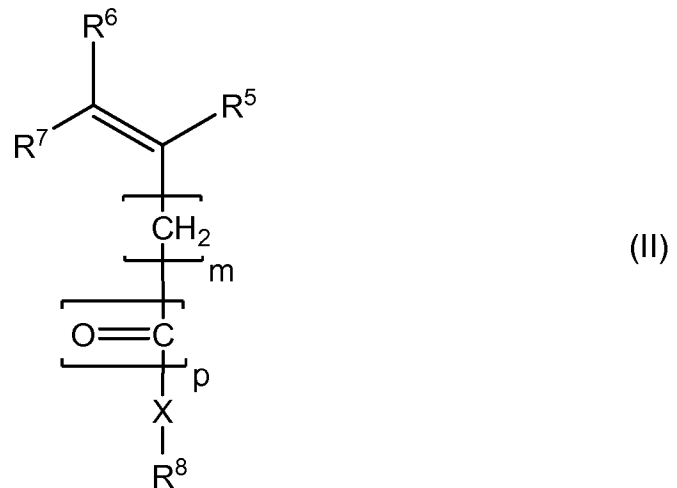
1. Verfahren zur Herstellung eines Dispergiermittels für Feststoffpartikel, im Besonderen eines Dispergiermittel für mineralische Bindemittelzusammensetzungen, wobei ionisierbare Monomere **m1** und Seitenketten-tragende Monomere **m2** zu einem Copolymer polymerisiert werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerisation durch eine lebende freie radikalische Polymerisation erfolgt.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation durch Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT) erfolgt.  
10
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere zu einem Copolymer mit Blockstruktur umgesetzt werden, wobei die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** im Wesentlichen in wenigstens einem ersten Block **A** und ionisierbaren Monomere **m1** im Wesentlichen in wenigstens einem zweiten Block **B**, vorliegen.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m1** im ersten Block **A** kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, ist, bezogen auf sämtliche Monomere **m2** im ersten Block **A** und wobei ein allenfalls vorhandener Anteil von Monomeren **m2** im zweiten Block **B** kleiner als 25 Mol-%, insbesondere kleiner gleich 10 Mol-%, ist, bezogen auf sämtliche Monomere **m1** im zweiten Block **B**.  
20
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ionisierbaren Monomere **m1** und die Seitenketten-tragende Monomere **m2** unter Ausbildung eines Abschnitts mit einem Konzentrationsgradienten und/oder einer Gradientenstruktur zusammen polymerisiert werden.  
25
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 5, wobei in einem ersten Schritt a) wenigstens ein Teil der Seitenketten-tragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert werden und nach Erreichen  
30

eines vorbestimmten Umsatzes in einem zweiten Schritt b) die ionisierbaren Monomeren **m1**, gegebenenfalls zusammen mit allenfalls noch nicht umgesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2**, polymerisiert werden.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei Schritt a) in Abwesenheit von ionisierbaren Monomeren **m1** erfolgt.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 6 – 7, dadurch gekennzeichnet, dass, die Polymerisation in Schritt a) so lange durchgeführt wird, bis 25 – 85 Mol %, der der Seitenkettentragenden Monomere **m2** umgesetzt oder polymerisiert sind.
- 10
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ionisierbaren Monomere **m1** eine Struktur gemäss der Formel I aufweisen:



- 15 und die Seitenketten-tragenden Monomere **m2** über eine Struktur gemäss der Formel II verfügen:

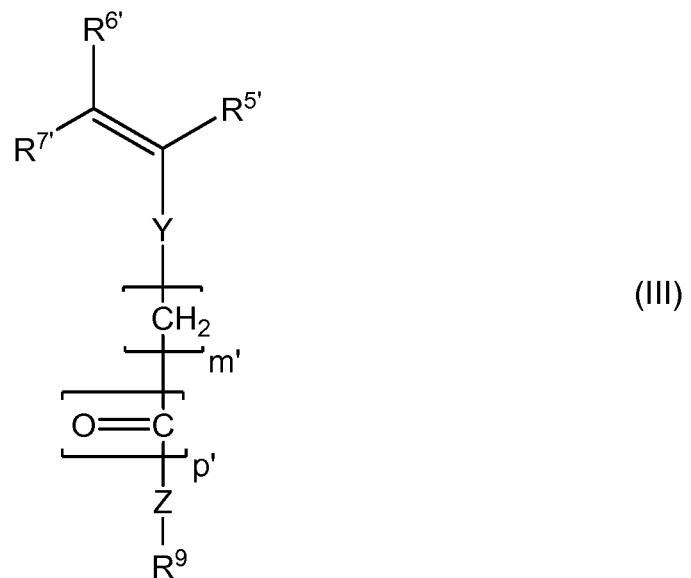


wobei

- $\text{R}^1$ , jeweils unabhängig voneinander, für  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_2\text{OM}$ ,  
 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$  und/oder  $-\text{PO}(\text{OM})_2$  steht,
- 5  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$ , jeweils unabhängig voneinander, für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
- $\text{R}^4$  und  $\text{R}^7$ , jeweils unabhängig voneinander, für H,  $-\text{COOM}$  oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
- oder wobei  $\text{R}^1$  mit  $\text{R}^4$  einen Ring bildet zu  $-\text{CO-O-CO-}$ ,
- 10 M, unabhängig voneinander,  $\text{H}^+$ , ein Alkalimetallion, ein Erdalkalimetallion, ein zwei oder dreiwertiges Metallion, ein Ammoniumion oder eine organische Ammoniumgruppe darstellt;
- $m = 0, 1$  oder  $2$  ist,
- $p = 0$  oder  $1$  ist,
- 15 X, jeweils unabhängig voneinander, für  $-\text{O-}$  oder  $-\text{NH-}$  steht,
- $\text{R}^8$  für eine Gruppe der Formel  $-\text{[AO]}_n\text{-R}^a$  steht,
- wobei A =  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylen,  $\text{R}^a$  für H, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, -Cyclohexylgruppe oder -Alkylarylgruppe steht, und  $n = 2 - 250$ , insbesondere  $10 - 200$  ist.



10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molverhältnis der eingesetzten ionisierbaren Monomere **m1** zu den eingesetzten Seitenketten-tragenden Monomere **m2** im Bereich von 0.5 – 6, insbesondere 0.7 – 4, bevorzugt 0.9 – 3.8, weiter bevorzugt 1.0 – 3.7 oder 2 – 3.5 liegt.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 9 – 10, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1 = \text{COOM}$  ist;  $R^2$  und  $R^5$ , unabhängig voneinander, für H,  $-\text{CH}_3$  oder Mischungen daraus stehen;  $R^3$  und  $R^6$ , unabhängig voneinander, für H oder  $-\text{CH}_3$ , bevorzugt für H, stehen;  $R^4$  und  $R^7$ , unabhängig voneinander, für H oder  $-\text{COOM}$ , bevorzugt für H, stehen; und wobei X bei wenigstens 75 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 90 Mol-%, speziell bei wenigstens 99 Mol-% aller Monomere **m2** für -O- steht.
12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 11, dadurch gekennzeichnet, dass während der Polymerisation wenigstens ein weiteres Monomer **ms** vorliegt und polymerisiert wird, wobei es sich insbesondere um ein Monomer der Formel III handelt:



wobei  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $m'$  und  $p'$  wie  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $m$  und  $p$  in Anspruch 5 definiert sind;

- Y, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung oder -O- steht;
- Z, jeweils unabhängig voneinander, für eine chemische Bindung, -O- oder -NH- steht;
- 5 R<sup>9</sup>, jeweils unabhängig voneinander, für eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Alkylarylgruppe, Arylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder eine Acetoxyalkylgruppe, jeweils mit 1 – 20 C-Atomen, steht.
13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zumindest teilweise, bevorzugt  
10 vollständig, in einer wässrigen Lösung erfolgt.
14. Copolymer, erhältlich durch ein Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 – 14.
15. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 14 als Dispergiermittel für Feststoffpartikel, insbesondere als Dispergiermittel für eine mineralische  
15 Bindemittelzusammensetzung, insbesondere zur Verflüssigung, zur Wasserreduktion und/oder zur Verlängerung der Verarbeitbarkeit einer mineralischen Bindemittelzusammensetzung, bevorzugt einer Mörtel- oder Betonzusammensetzung.

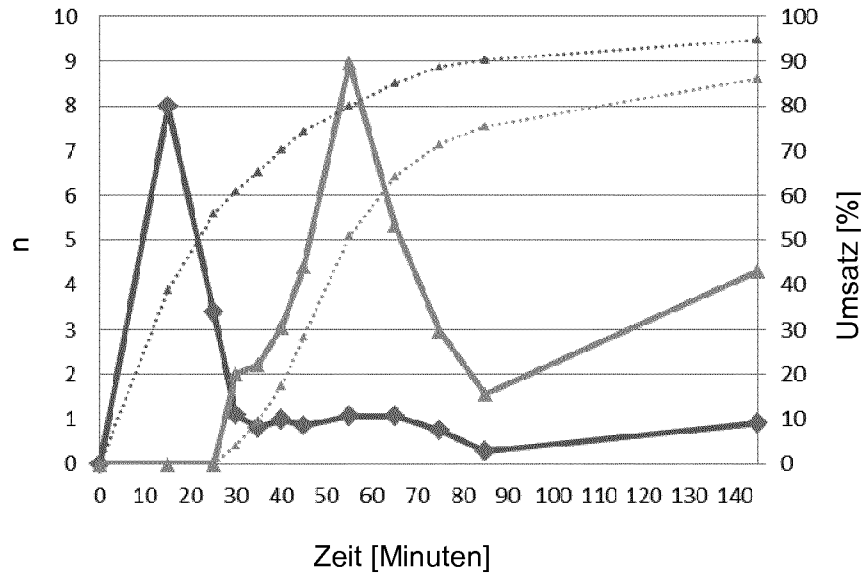


Fig. 1

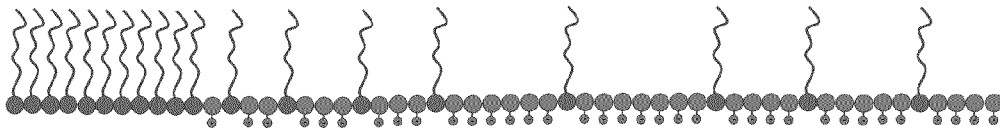


Fig. 2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/072554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C04B24/16 C04B24/24 C04B24/26 C08F293/00  
ADD.  
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)  
C04B C08F

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 practicable, 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,P	WO 2015/144886 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 1 October 2015 (2015-10-01) pages 1-20 examples P1,P4-P8 -----	1-4,6-15
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26 February 2004 (2004-02-26) pages 1-13 -----	1,3-5,7, 12-15
X	WO 2011/015780 A1 (LAFARGE SA [FR]; WATT OLIVIER [FR]; RINALDI DAVID [FR]; GEORGES SEBAST) 10 February 2011 (2011-02-10) pages 1-33 figures 1,5 -----	1-15
X	EP 1 767 564 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 28 March 2007 (2007-03-28) paragraphs [0007] - [0142] -----	1-4,6-15

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 application or patent 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

2 December 2016

Date of mailing of the international search report

15/12/2016

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

Gattinger, Irene

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/072554
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015144886	A1	01-10-2015	NONE
-----			
WO 2004016668	A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1 03-03-2004
			DE 10237286 A1 26-02-2004
			EP 1529070 A1 11-05-2005
			ES 2528424 T3 09-02-2015
			JP 4399574 B2 20-01-2010
			JP 2005535758 A 24-11-2005
			US 2005228142 A1 13-10-2005
			WO 2004016668 A1 26-02-2004
-----			
WO 2011015780	A1	10-02-2011	FR 2948932 A1 11-02-2011
			WO 2011015780 A1 10-02-2011
-----			
EP 1767564	A2	28-03-2007	CN 101208366 A 25-06-2008
			EP 1767564 A2 28-03-2007
			ES 2336473 T3 13-04-2010
			KR 20070088304 A 29-08-2007
			MX 280211 B 22-10-2010
			US 2007073015 A1 29-03-2007
			WO 2007034965 A1 29-03-2007
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/072554

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C04B24/16 C04B24/24 C04B24/26 C08F293/00  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C04B C08F

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,P	WO 2015/144886 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 1. Oktober 2015 (2015-10-01) Seiten 1-20 Beispiele P1,P4-P8	1-4,6-15
X	WO 2004/016668 A1 (DEGUSSA CONSTRUCTION CHEM GMBH [DE]; KRAUS ALEXANDER [DE]; HUEBSCH CHR) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Seiten 1-13	1,3-5,7,12-15
X	WO 2011/015780 A1 (LAFARGE SA [FR]; WATT OLIVIER [FR]; RINALDI DAVID [FR]; GEORGES SEBAST) 10. Februar 2011 (2011-02-10) Seiten 1-33 Abbildungen 1,5	1-15
X	EP 1 767 564 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 28. März 2007 (2007-03-28) Absätze [0007] - [0142]	1-4,6-15

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Dezember 2016	15/12/2016

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  Gattinger, Irene
--	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/072554

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015144886	A1	01-10-2015	KEINE
-----			
WO 2004016668	A1	26-02-2004	AU 2003266281 A1 03-03-2004
			DE 10237286 A1 26-02-2004
			EP 1529070 A1 11-05-2005
			ES 2528424 T3 09-02-2015
			JP 4399574 B2 20-01-2010
			JP 2005535758 A 24-11-2005
			US 2005228142 A1 13-10-2005
			WO 2004016668 A1 26-02-2004
-----			
WO 2011015780	A1	10-02-2011	FR 2948932 A1 11-02-2011
			WO 2011015780 A1 10-02-2011
-----			
EP 1767564	A2	28-03-2007	CN 101208366 A 25-06-2008
			EP 1767564 A2 28-03-2007
			ES 2336473 T3 13-04-2010
			KR 20070088304 A 29-08-2007
			MX 280211 B 22-10-2010
			US 2007073015 A1 29-03-2007
			WO 2007034965 A1 29-03-2007
-----			