

(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  
9. September 2016 (09.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/139131 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C04B 24/08* (2006.01)    *C07F 7/08* (2006.01)  
*C04B 24/42* (2006.01)    *C04B 103/00* (2006.01)  
*C04B 28/02* (2006.01)    *C04B 103/65* (2006.01)  
*C04B 28/14* (2006.01)    *C04B 111/27* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/054019

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Februar 2016 (25.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102015203685.5    2. März 2015 (02.03.2015)    DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: STEPP, Michael; Weng 42, 5122 Überackern (AT). SCHILDBACH, Daniel; Nikolaus-Lenau-Str. 30, 84503 Altötting (DE).

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(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, 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 2016/139131 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POWDERED ALKALI ORGANOSILICONATE HYDROPHOBING AGENTS FOR CONSTRUCTION MATERIALS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PULVERFÖRMIGER ALKALIORGANOSILICONAT-BAUSTOFFHYDROPHOBIERMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing powdered solids (F) comprising alkali organosiliconates and fatty acids. In a first step of said method, alkali organosiliconates are reacted with fatty acids or fatty acid esters or mixtures thereof in water so as to obtain liquid mixtures, and in a second step, the liquid mixtures are dried to obtain the powdered solids (F).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Feststoffen (F), die Alkaliorganosiliconate und Fettsäuren umfassen, bei dem in einem ersten Schritt Alkaliorganosiliconate mit Fettsäuren oder Fettsäureestern oder Gemischen davon in Wasser zu flüssigen Mischungen umgesetzt werden und in einem zweiten Schritt die flüssigen Mischungen zu den pulverförmigen Feststoffen (F) getrocknet werden.

## Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Alkaliorganosiliconat-Baustoffhydrophobiermittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
5 pulverförmiger Feststoffe aus Alkaliorganosiliconaten und Fettsäuren zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen.

Alkaliorganosiliconate werden schon seit Jahrzehnten zur Hydrophobierung, d.h. wasserabweisenden Ausrüstung,  
10 insbesondere von mineralischen Baustoffen eingesetzt. In der Regel sind dies anorganische Baustoffe, die silicatischer und nicht-silicatischer Natur sein können. Alkaliorganosiliconate lassen sich aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit als wässrige Lösung auf Feststoffen applizieren, wo sie nach Verdampfen des  
15 Wassers unter dem Einfluss von Kohlendioxid festhaftende, dauerhaft wasserabweisende Oberflächen bilden. Da sie praktisch keine hydrolytisch abspaltbaren organischen Reste enthalten, erfolgt die Aushärtung vorteilhafterweise ohne Freisetzung unerwünschter flüchtiger, organischer Nebenprodukte (sog. VOC).  
20 Es hat vor allem die wässrige Lösung des Methylsiliconats eine große Bedeutung. Dabei handelt es sich insbesondere um das Kalium- (Kalium-Methylsiliconat) oder das Natriumderivat (Natrium-Methylsiliconat).

25 Wässrige Lösungen von Organosiliconaten sind besonders gut zur Hydrophobierung von schwach sauren bis schwach alkalischen Baustoffen geeignet, insbesondere von Produkten aus gebranntem Ton, Naturstein oder Gips. Dabei kann die Applikation des Hydrophobiermittels entweder durch Imprägnierung oder

30 Massehydrophobierung erfolgen. Bei der Imprägnierung werden zum Beispiel Produkte aus gebranntem Ton oder Naturstein für eine gewisse Zeit in eine wässrige Verdünnung des Organosiliconats getaucht oder mit einer solchen Verdünnung besprüht, wobei die Aktivsubstanz gelöst in Wasser kapillar in das Porengefüge des

Baustoffs eindringt. Je nach vorherrschenden Bedingungen entwickelt sich nach einer Zeit von wenigen Minuten über mehrere Stunden bis hin zu einigen Tagen nach Trocknung des Baustoffs eine hydrophobe Zone, die den Baustoff umgibt und  
5 seine kapillare Wasseraufnahme drastisch senkt. Bei der Massehydrophobierung wird die wässrige Lösung des Organosiliconats ggf. nach weiterer Verdünnung mit dem wässrigen Slurry (zu Deutsch „Brei“) zum Beispiel eines auf Gips basierenden Baustoffs vermischt. Nach dem Abbinden und  
10 Trocknen des Baustoffes wird eine stark reduzierte Wasseraufnahme des Gipsbaustoffs verglichen mit dem unhydrophobierten Baustoff gemessen. Der Vorteil der Massehydrophobierung z.B. von Gips ist, dass der Baustoff nicht nur von einer hydrophoben Zone umgeben ist, sondern durch und  
15 durch wasserabweisend ist. Dies ist insbesondere wichtig bei tendenziell wasserlöslichen Baustoffen wie Gips oder wenn der Baustoff nach der wasserabweisenden Behandlung in Stücke geschnitten wird. Dieses Verfahren findet z.B. bei der Herstellung von Gipskartonplatten, Gipswandbauplatten oder  
20 Gipsfaserplatten Anwendung.

Auf Gips basierende Putze, Spachtelmassen, Estrich- oder Selbstverlaufsmassen sowie Kleber, die allesamt zur Familie der Gipstrockenmörtel zählen, werden jedoch als Pulver in Säcken  
25 oder Silos auf die Baustelle geliefert und erst dort mit dem Anmachwasser angerührt. Für die Anwendung in Gipsputzen, Gipsspachtelmassen, pulverförmigen Gips-Reparaturspachteln, gipsbasierten Fliesenklebern, gipsbasierten bodenaufbauenden Verlaufsmassen und Estrichmassen und ähnlichen mineralischen  
30 Baustoffen wird daher ein festes und pulverförmiges Hydrophobiermittel benötigt, das der anwendungsfertigen Trockenmischung zugefügt werden kann und erst bei Zusatz von

Wasser während der Applikation vor Ort, z.B. auf der Baustelle, in kurzer Zeit seine hydrophobierende Wirkung entfaltet. Dies nennt man Dry-Mix-Anwendung.

Die Norm EN 520 gibt für die Wasseraufnahmeklasse H1 von für  
5 Feuchträume zugelassenen hydrophobierten Gipskartonplatten eine Wasseraufnahme, gemessen während zwei Stunden, von kleiner als 5 % vor. Entsprechend gibt die Norm für wasserabweisende Gipsspachtelmassen EN 13963:2014 vor, dass als „hydrophobiert“ gekennzeichnete Spachtelmassen ein bestimmte Wasseraufnahme  
10 unterschreiten müssen - im Falle der Klasse H1 sind das weniger als 5 %. Dem Fachmann ist bekannt, dass abgebundene gipsbasierte Trockenmörtel, die im Bereich möglicher Eindringung von Feuchtigkeit angewendet werden, ebenfalls eine Wasseraufnahme von kleiner als 5 % aufweisen müssen. Dem  
15 Fachmann ist ebenfalls bekannt, dass für abgebundene Trockenmörtel ebenfalls die Wasseraufnahme, gemessen während 24 Stunden, von großer Bedeutung ist.

DE1957263 beschreibt ein Verfahren zum Errichten von Gipsmauern im Untertagebetrieb. Ein pumpbarer und damit per se flüssiger  
20 Gipsbrei enthaltend neben weiteren Additiven ein Kaliumsiliconat und ein Stearat wird zum Verfüllen und Abdichten von Hohlräumen in Gruben eingesetzt. Jedoch kommt das Kaliumsiliconat nicht notwendigerweise in fester Form zum Einsatz und das Stearat übernimmt die Aufgabe eines  
25 Verflüssigers. Es geht aus der Beschreibung nicht hervor, dass alle Additive zwingendermaßen in Pulverform zum in einen Sack abgefüllten Gipspulver gegeben werden. Zudem werden weder Belege für die hydrophobierende Eigenschaft geliefert noch die Kombination beider Produkte in Pulverform als vorteilhaft für  
30 die Hydrophobierung eines in Pulverform gelagerten Gipses beschrieben.

Auch in DD291074 wird ein Kaliumpropylsiliconat mit einem Natriumlinoleat in einem Sanierputz kombiniert, jedoch wird hier das Siliconat in flüssiger Form zugesetzt. Weiterhin basiert der beschriebene Sanierputz auf dem Bindemittel Zement, und nicht auf Gips.

Ein vergleichbares Verfahren ist in DE3105407 beschrieben: ein wasserabweisender Gipsmörtel wird erhalten, indem eine Mischung aus Fettamin, niedermolekularer Säure und Alkalisiliconat als Hydrophobiermittel beim Anmischen des Gipses zugesetzt wird. Es handelt sich dabei jedoch ebenfalls nicht um ein Drymix-Additiv in Pulverform.

WO2012/022544 beschreibt die Herstellung von pulverförmigen Alkalialkylsiliconaten mit verschiedenen Molverhältnissen Kalium zu Silicium sowie ihre Vorteile in der Additivierung von gipsgebundenen Trockenmörteln, wie beispielsweise Kalk-Gipsputzen. Im entsprechenden Anwendungsbeispiel 3 mit einem Kalk-Gips-Maschinenputz lassen 0,3 Gew.-% eines Kalium-Methylsiliconatpulver mit einem Molverhältnis Kalium zu Silicium von 0,64 die Wasseraufnahme nach 2 Stunden (in Anlehnung an EN 520) im Vergleich zur unbehandelten Referenz um über 90 % sinken. Bei dem hier verwendeten Kalk-Gips-Maschinenputz handelt es sich um einen sog. niedrig-gefüllten Putz mit einem Anteil an abbindefähigen Gipsphasen von ca. 60 %. Ein derartiger Gipsputz enthält aufgrund seines relativ hohen Anteils an abbindefähigen Gipsphasen einen niedrigen Gehalt an Füllstoffen (oder auch Zuschlagstoffe genannt). Solche Füllstoffe können beispielsweise künstliche oder natürliche Gesteinskörnungen sowie Mineralien unterschiedlicher Korngrößenverteilungen sein, wie z.B. Erdalkalicarbonate (z.B. Calcit, Dolomit), Erdalkalisulfate (z.B. Calciumsulfat in der Form von Gips oder Anhydrit), Splitte, Natursande oder

Quarzsand. Auch wenn man die Wasseraufnahme nach 24 Stunden Unterwasserlagerung misst, tritt bei einer Dosierung von 0,3 Gew.-% des gleichen Kalium-Methylsiliconatpulvers eine Reduktion der Wasseraufnahme im Vergleich zur unbehandelten Referenz von über 80 % ein.

Ein Problem tritt bei der Verwendung des Kalium-Methylsiliconatpulvers auf speziellen sog. hoch-gefüllten Kalk-Gips-Maschinenputzen auf, bei denen der Anteil an abbindefähigen Gipsphasen nur ca. 20 % beträgt und der Gehalt an Füllstoffen dementsprechend höher ist und bei rund 80 % liegt. Zwar lassen auch hier 0,3 Gew.-% eines Kalium-Methylsiliconatpulvers mit einem Molverhältnis Kalium zu Silicium von 0,64 die Wasseraufnahme nach 2 Stunden (in Anlehnung an EN 520) im Vergleich zur unbehandelten Referenz um über 90 % sinken, die Wasseraufnahme bei 24-stündiger Messung sinkt jedoch nur noch auf Werte von ca. 50 % im Vergleich zur unbehandelten Referenz.

Eine Erhöhung der Dosierung an Kalium-Methylsiliconatpulver stellt keine Lösung des Problems dar, da diese Substanzklasse bei überhöhter Dosierung (die deutlich über das hydrophob wirksame Mindestmaß hinaus geht, welche wiederum für jede gipsbasierte Trockenmörtelformulierung individuell zu bestimmen ist) unerwünschte Nebenwirkungen auf den mit Wasser angemischten Gipsmörtel hat. Zu diesen Nebenwirkungen zählen die Bildung von sog. Sinterschichten sowie der Verlust an Luftporengehalt und Fließfähigkeit, was in einer Verschlechterung bis hin zum völligen Verlust der Verarbeitbarkeit des Gipsmörtels resultiert. Ein Maß für die Verarbeitungseigenschaften des mit Wasser angemischten Frischmörtels ist das Ausbreitmaß, welches man gemäß EN 1015-3 mit einem Hägermantisch bestimmen kann. Beim Einsatz von Kalium-Methylsiliconatpulvern in verschiedenen Dosierungen in

einem frisch mit Wasser angemischtem Kalk-Gips-Maschinenputz fällt auf, dass das Ausbreitmaß ab einer Dosierung von 0,3 Gew.-% stark abnimmt. Aus diesem Grund sollte eine Überdosierung einzig zur Reduktion der Wasseraufnahme nach 24 Stunden Unterwasserlagerung vermieden werden.

Das beschriebene Problem für hochgefüllte Kalk-Gipsputze wird gelöst, wenn dem Gipsputz zusätzlich zum Kalium-

Methylsiliconatpulver noch Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren als weitere Additive zugesetzt werden. Durch die

Kombination dieser beiden hydrophobierenden Additive können sowohl die 2-stündige um über 90 % als auch die 24-stündige Wasseraufnahme im Vergleich zur unbehandelten Referenz um über 80 % gesenkt werden. Erstens ist dabei unerwartet, dass der Anteil jedes einzelnen Additivs an der Gesamtdosierung der

Kombination beider Additive alleine eingesetzt nicht in der gewünschten Form wirksam ist. Zweitens ist dabei unerwartet, dass die beiden einzelnen Additive, alleine in der gleichen Dosierung eingesetzt wie die Gesamtdosierung der Kombination beider Additive, ebenfalls nicht in der gewünschten Form

wirksam sind. Beim zuletzt geschilderten Fall handelt es sich um eine Synergie, da die Kombination der beiden Additive effektiver ist als jedes der beiden einzelnen Additive, auf die gleiche Einsatzmenge bezogen.

Ebenfalls wird bei der Kombination der beiden Additive Kalium-Methylsiliconatpulver und Fettsäuresalz das Ausbreitmaß gemäß EN 1015-3 nicht so stark beeinflusst wie wenn beispielsweise Kalium-Methylsiliconatpulver in entsprechend höherer Dosierung eingesetzt wird.

Mischungen aus Alkaliorganosiliconatpulvern und Fettsäuresalzen oder freien Fettsäuren besitzen als Baustoffadditiv einen großen Nachteil: Dichte- und Kornunterschiede der einzelnen Komponenten können bei Abmischung, Lagerung und Transport der

anwendungsfertigen Baustofftrockenmischung zur Separation der Einzelkomponenten und damit zu unerwünschten Inhomogenitäten in der Verteilung des Hydrophobiermittels und damit zu einer Wirkungsverringerung bis zum Wirkungsverlust führen, zumal die zugesetzten Anteile in der Regel bei < 1 Gewichtsprozent liegen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Feststoffen (F), die Alkaliorganosiliconate und Fettsäuren umfassen, bei dem in einem ersten Schritt Alkaliorganosiliconate mit Fettsäuren oder Fettsäureestern oder Gemischen davon in Wasser zu flüssigen Mischungen umgesetzt werden und in einem zweiten Schritt die flüssigen Mischungen zu den pulverförmigen Feststoffen (F) getrocknet werden.

Die pulverförmigen Feststoffe (F) sind homogen und rieselfähig. Es kann zu keiner Separation der Einzelkomponenten mehr kommen. Dieses Verfahren besitzt zudem den Vorteil, dass die Basizität des Siliconats durch den Fettsäurezusatz reduziert wird, was thermische Stabilität, Handhabung und Anwendung aus Arbeitsschutzgründen erleichtert.

Die im ersten Schritt eingesetzten Alkaliorganosiliconate können als Kation nur eine Sorte Alkalimetalle oder auch deren Mischungen untereinander tragen. Besonders bevorzugt sind die Natrium- und Kalium-Organosiliconate oder Gemische davon. Die Alkaliorganosiliconate sind vorzugsweise Salze von Organosilanolen, von deren Hydrolyse/Kondensationsprodukten, oder von Organosilanolen zusammen mit deren Hydrolyse/Kondensationsprodukten mit Alkali-Kationen, bei denen

das Molverhältnis von Kation zu Silicium  $> 0,1$  ist. Bevorzugt ist ein Verhältnis zwischen  $0,5$  und  $3,0$ , besonders bevorzugt ist ein Verhältnis zwischen  $0,6$  und  $2,0$ , außerordentlich bevorzugt ist ein Verhältnis zwischen  $0,9$  und  $1,5$ .

5 Die Herstellung von Organosiliconaten ist schon vielfach beschrieben. Beispielsweise wird in DE 4336600 ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von wässrigen Alkaliorganosiliconat-Lösungen beansprucht, in WO 13075969 sind alkoholisch-wässrige Lösungen oder Dispersionen von Siliconaten  
10 als Zwischenprodukte beschrieben. Möglich ist aber auch der Einsatz von festen Organosiliconaten wie in WO 12022544 beansprucht.

Der Organorest steht bevorzugt für einen einwertigen unsubstituierten oder durch Halogenatome, Amino-, Alkoxy- oder  
15 Silylgruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind unsubstituierte Alkylreste, Cycloalkylreste, Alkylarylreste, Arylalkylreste und Phenylreste. Vorzugsweise weisen die Kohlenwasserstoffreste 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind der 3,3,3-  
20 Trifluorpropyl-, der Vinyl- und der Phenylrest. Ganz besonders bevorzugt sind unsubstituierte Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und der Hexadecylrest. Insbesondere bevorzugt sind Alkylreste bevorzugt mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6  
25 Kohlenstoffatomen und davon wiederum der Methylrest.

Weitere Beispiele für den Organorest sind:

n-Propyl-, 2-Propyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-(Trimethylsilyl)ethyl-,  
2-(Trimethoxysilyl)-ethyl-, 2-(Triethoxysilyl)-ethyl-, 2-  
30 (Dimethoxymethylsilyl)-ethyl-, 2-(Diethoxymethylsilyl)-ethyl-,  
n-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, t-Butyl-, n-Pentyl-,  
Cyclopentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, 2-

Ethylhexyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl-, 10-Undecenyl-, n-Dodecyl-, Isotridecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, Vinyl-, Allyl-, Benzyl-, p-Chlorphenyl-, o-(Phenyl)phenyl-, m-(Phenyl)phenyl-, p-(Phenyl)phenyl-, 1-Naphthyl-, 2-Naphthyl-,  
5 2-Phenylethyl-, 1-Phenylethyl-, 3-Phenylpropyl-, 3-(2-Aminoethyl)aminopropyl-, 3-Aminopropyl-, N-Morpholinomethyl-, N-Pyrrolidinomethyl-, 3-(N-Cyclohexyl)aminopropyl-, 1-N-Imidazolidinopropylrest.

Weitere Beispiele für den Organorest sind Reste  $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^1$ ,  
10  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^2$ , und  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_o\text{H}$ , wobei n, m und o Werte von 1 bis 10, insbesondere 1, 2, 3 bedeuten und  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere die vorstehend erwähnten Beispiele dafür bedeuten.

15 Als Fettsäuren können niedere (bis sieben Kohlenstoffatome), mittlere (acht bis zwölf Kohlenstoffatome) und höhere (mehr als zwölf Kohlenstoffatome) Fettsäuren eingesetzt werden, wobei niedere Fettsäuren bevorzugt, höhere Fettsäuren besonders bevorzugt und mittlere Fettsäuren außerordentlich bevorzugt  
20 sind. Beispiele besonders bevorzugter und außerordentlich bevorzugter Fettsäuren: Caprylsäure (Octansäure), 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure (Nonansäure), Caprinsäure (Decansäure), Undecansäure, Undeca-10-ensäure, Laurinsäure (Dodecansäure), Myristinsäure (Tetradecansäure),  
25 Pentadecansäure, Palmitinsäure (Hexadecansäure), Stearinsäure (Octadecansäure), Palmitoleinsäure ((Z)-9-Hexadecensäure), Ölsäure ((Z)-9-Octadecensäure). Es können auch Gemische von Fettsäuren eingesetzt werden. Anstelle der Fettsäuren oder zusätzlich können auch entsprechende Fettsäureester eingesetzt  
30 werden. Insbesondere bei einem Molverhältnis Fettsäure zu dem im Alkaliorganosiliconat gebundenen Alkalimetall von  $< 0,3$  können anstelle der freien Fettsäuren auch Fettsäureester, wie

Fettsäurealkyl- oder Glycerinmono-, di- und triester gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäuren eingesetzt werden. Auch Gemische verschiedener Fettsäuren oder Fettsäureester oder Fettsäuren mit Fettsäureestern können eingesetzt werden.

5

Das Molverhältnis von Fettsäure zu dem im Alkaliorganosiliconat gebundenen Alkalimetall beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 0,05 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 insbesondere 0,2 bis 0,35.

10

Die Umsetzung der Alkaliorganosiliconate mit Fettsäuren oder Fettsäureestern im ersten Schritt erfolgt vorzugsweise durch einfaches Vermischen der Komponenten, besonders bevorzugt wegen der guten Homogenisierung in Gegenwart von Wasser. Es können auch Suspensionen oder Lösungen der Komponenten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden bezogen auf 100 Gewichtsteile von Alkaliorganosiliconaten und Fettsäuren oder Fettsäureestern 10 bis 200 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 20 bis 150 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 100 Gewichtsteile Wasser eingesetzt.

20

Bei inhomogenen Mischungen kann durch Zusatz von Lösungsvermittler und/oder Emulgator im ersten Schritt die Umsetzung beschleunigt werden. Als Lösungsvermittler kommen vorzugsweise polare Lösungsmittel zum Einsatz, besonders bevorzugt Alkohole, insbesondere Alkanole und Alkandiole mit einem bis 4 Kohlenstoffatome, beispielsweise Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, wobei Methanol und Ethanol aufgrund ihrer niederen Siedepunkte besonders bevorzugt sind, sowie Ketone, wie z.B. Aceton oder Methylethylketon.

30

Vorzugsweise werden wässrige Lösungen von Alkaliorganosiliconaten, die vielfach kommerziell erhältlich sind, mit reinen Fettsäuren umgesetzt. Die Konzentration der eingesetzten Alkaliorganosiliconatlösungen beträgt vorzugsweise 5 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% insbesondere mindestens 50 Gew.-%. Insbesondere mittlere und höhere Fettsäuren bilden aufgrund ihrer geringen Polarität beim Vermischen mit rein wässrigen Alkaliorganosiliconatlösungen oftmals zweiphasige Mischungen, die beim Trocknen keine 10 homogenen Pulver ergeben. In diesen Fällen wird bevorzugt ein Lösungsvermittler in einer Menge zugesetzt, die gerade ausreicht, eine klare Lösung zu gewährleisten, da er beim Trocknen wieder komplett entfernt werden muss. Die Anteile an Lösungsvermittler richten sich in erster Linie nach der Art der 15 Fettsäure, dem Typ des Alkaliorganosiliconats und der Konzentration der beteiligten Reaktionspartner und können vom Fachmann in einfachen Mischungsvorversuchen ermittelt werden. Sie liegen vorzugsweise im Bereich von maximal 40 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 30 Gew.-%, insbesondere maximal 20 20 Gew.-% an der Reaktionsmischung. Es können auch Mischungen an Lösungsvermittlern zugesetzt werden.

Auch durch Temperaturerhöhung kann eine Homogenisierung erreicht werden. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung bei möglichst niedriger Temperatur aufgrund der thermischen 25 Instabilität der Alkaliorganosiliconate. Die Reaktionstemperatur im ersten Schritt liegt deshalb vorzugsweise bei höchstens 100°C, besonders bevorzugt bei höchstens 70°C, insbesondere höchstens 60°C. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre. 30 Sie kann aber auch bei erhöhtem oder niedrigerem Druck erfolgen.

Die bei der Umsetzung freigesetzte Neutralisationswärme kann durch Kühlung abgeführt werden, es kann aber auch notwendig sein, die Mischung zunächst zu erhitzen, um die gewünschte Reaktion zu starten. Das Ende der Umsetzung kann bei konstanter  
5 Kühlleistung leicht am Absinken der Temperatur erkannt werden. Zur Gewährleistung einer kontrollierten Reaktion wird vorzugsweise beim Batchverfahren eine Komponente vorgelegt und die andere dosiert, es können aber auch z.B. bei kontinuierlicher Reaktionsführung im Rohrreaktor beide  
10 Komponenten parallel dosiert werden. Besonders bevorzugt wird beim Einsatz von bei Raumtemperatur flüssigen Fettsäuren- oder Fettsäurederivaten im Batchverfahren eine Lösung des Alkaliorganosiliconats vorgelegt und die Fettsäure bzw. das Fettsäurederivat zudosiert. Bei Raumtemperatur feste Fettsäuren  
15 oder ihre Derivate werden vor der Dosierung vorzugsweise entweder aufgeschmolzen oder in einem Lösungsvermittler gelöst. Da die Dosierung von Feststoffen generell aufwendiger ist und die Herstellung von Schmelzen oder Lösungen vorteilhafterweise in einem gerührten Behälter erfolgt, werden bei Raumtemperatur  
20 feste Fettsäuren oder deren Derivate im Batchverfahren vorzugsweise vorgelegt und die Siliconatlösung wird zudosiert.

Die vorzugsweise homogene Reaktionsmischung aus Alkaliorganosiliconat und Fettsäure bzw. Fettsäurederivat wird  
25 abschließend im zweiten Schritt zu einem homogenen rieselfähigen Pulver getrocknet. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise nach den gängigen technischen Verfahren durch Verdampfen der flüchtigen Bestandteile bei erhöhter Temperatur und/oder gegenüber der Atmosphäre verringertem Druck.  
30 Vorzugsweise erfolgt die Trocknung kontinuierlich, besonders bevorzugt in einem Sprühtrockner oder einem Wirbelschichttrockner, insbesondere in einem Sprühtrockner.

Andere bevorzugte kontinuierliche Trockner sind Pastenmahlrockner, Scheibentrockner sowie Dünnschichtkontaktrockner. Unter den diskontinuierlichen Trocknern sind Hordentrockner, Vakuumkontaktrockner, 5 Mischertrockner, Konustrockner, Wirbelschichtrockner und Gefrierrockner bevorzugt, wobei Mischertrockner, Konustrockner und Wirbelschichtrockner besonders bevorzugt sind. Die Trocknungstemperatur im zweiten Schritt liegt vorzugsweise bei 60°C bis 200°C, besonders bevorzugt bei 70°C bis 150°C.

10

Den flüssigen Mischungen können im ersten oder zweiten Schritt noch weitere Bestandteile z.B. zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften zugesetzt werden. Zur Verbesserung und dem Erhalt der Rieselfähigkeit können Rieselhilfen und/oder 15 Antibackmittel zugesetzt werden. Auch Bestandteile aus der fertigen Baustoffabmischung wie beispielsweise Gips, Zement, Sand, Glas, oder Füllstoffe wie Kreiden, Silikate, Tone, Kieselsäuren, Metalloxide, Polymere (beispielsweise PVA, PVC, PE, PP, Polystyrol, PTFE, PVDF in Pulverform oder als Pellets) 20 sowie Abbindeverzögerer oder -Beschleuniger aber auch flüssige Polymere wie Mineralöle oder Siliconöle können zu Beginn, während oder am Ende des Herstellprozesses zugesetzt werden. Vorzugsweise werden bezogen auf 100 Gewichtsteile von Alkaliorganosiliconaten und Fettsäuren oder Fettsäureestern 25 höchstens 50, besonders bevorzugt höchstens 10 Gewichtsteile weitere Bestandteile zugesetzt.

Der erste und der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch partiell oder komplett parallel 30 durchgeführt werden. Beispielsweise kann während der Trocknung eines wässrigen Alkaliorganosiliconats in einem Schaufeltrockner oder an einer Wirbelschicht die Fettsäure oder

deren Derivat zudosiert werden und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht werden.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre  
5 Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen sind,  
falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und  
10 Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und sämtliche Umsetzungen werden bei einem Druck von 0,10 MPa (abs.) durchgeführt.

#### Beispiel 1

15 Umsetzung von Kaliummethyilsiliconat WACKER SILRES® BS 16 mit Laurinsäure

Bei Raumtemperatur werden 11 g (0,045 mol Silicium) einer wässrigen Lösung von Kaliummethyilsiliconat WACKER SILRES® BS 16 (Wacker Chemie AG, Siliciumgehalt: 4,1 mmol/g, Kaliumgehalt:  
20 4,26 mmol/g) vorgelegt, man gibt 3,0 g (0,015 mol) Laurinsäure (Merck KGaA) dazu und fügt soviel Ethanol zu, dass eine klare Lösung entsteht (insgesamt 3,8 g). Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur bei vermindertem Druck eingeeengt und der breiige Rückstand im Vakuumtrockenschrank bei 100°C und 3 hPa  
25 zwei Stunden getrocknet. Man isoliert 6,9 g eines weißen rieselfähigen Pulvers, das sich klar in Wasser unter Schaumbildung löst.

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden marktübliche  
30 Maschinengipsputze (MGP) in Pulverform eingesetzt: MGP 1 ist ein niedrig-gefüllter Kalk-Gips-Maschinenputz mit einem Anteil an abbindefähigen Gipsphasen von ca. 60 % und einem daraus

folgenden Anteil von ca. 40 % Füllstoffen), MGP 2 ist ein hochgefüllter Kalk-Gips-Maschinenputz mit einem Anteil an abbindefähigen Gipsphasen von ca. 20 % und einem daraus folgenden Anteil von ca. 80 % Füllstoffen). Die beiden Putze  
5 wurden mit verschiedenen Mengen an Kalium-Methylsiliconat-Pulver WACKER SILRES® BS Pulver S der Wacker Chemie AG (nicht erfindungsgemäß) und dem Pulver erhalten aus Beispiel 1 (erfindungsgemäß) in trockener Form effektiv in einem sog. Planetenmischer, wie in EN 196-1 beschrieben, für 30 Sekunden  
10 vermischt. Anschließend wurde diese Trockenmischung gemäß der auf der Packung angegebenen Rezeptur unter Rühren portionsweise zum Anmachwasser gegeben und mit dem Planetenmischer, wie in EN 196-1 beschrieben, zu einem homogenen Slurry verrührt (Maschinenputz MGP 1: 300 g Pulver und 180 g Wasser,  
15 Maschinenputz MGP 2: 300 g Pulver und 105 g Wasser jeweils gemäß Packungsangabe). Anschließend wurde der erhaltene Slurry in PVC-Ringe (Durchmesser: 80 mm, Höhe 20 mm) gegossen und das Abbinden des Gipsputzes bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte über 6 Stunden abgewartet. Nach der Entschalung der  
20 Gipsputzprüfkörper aus den Ringen wurden diese für weitere 24 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte jeweils separiert voneinander auf der Mantelfläche stehend aufbewahrt und anschließend in einem Umlufttrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz der Prüfkörper getrocknet. Im Falle der  
25 Anwendungsbeispiele 1-5 wurden die Prüfkörper vor der Wasserlagerung für 28 Tage bei Normklima ( $23 \pm 2$  °C,  $50 \pm 5$  % relative Luftfeuchtigkeit gemäß EN 1062-3) gelagert. Zur Bestimmung der Wasseraufnahme in Anlehnung an DIN EN 520 wurden die Prüfkörper nach Bestimmung des Trockengewichts für 120 min  
30 in einer Kunststoffwanne unter Wasser gelagert, wobei die Proben horizontal auf Metallgitter gelegt wurden und der Wasserüberstand über dem höchsten Punkt der Prüfkörper 5 mm

betrug. Nach 120 min wurden die Prüfkörper aus dem Wasser genommen, auf einem mit Wasser gesättigten Schwamm abgetropft und auf einer Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g aus dem Nassgewicht sowie dem Trockengewicht die prozentuale

5 Wasseraufnahme nach 120 min gemäß der Formel

$$\text{Prozentuale Wasseraufnahme} = \left\{ \frac{[\text{Masse}(\text{nass}) - \text{Masse}(\text{trocken})]}{\text{Masse}(\text{trocken})} \right\} \cdot 100 \%$$

10 errechnet. Nach der Wägung, die pro Prüfkörper nur wenige Sekunden dauerte, wurden die Prüfkörper umgehend wieder in die Kunststoffwanne unter Wasser zurückgelegt. Nach einer Gesamtzeit von 24 h unter Wasser wurden die Prüfkörper erneut aus dem Wasser genommen und die prozentuale Wasseraufnahme nach  
15 24 h, wie zuvor für 120 min beschrieben, bestimmt.

**Anwendungsbeispiele 1-5: Hydrophobierung zweier  
Maschinengipsputze mit variierenden Dosierungen an einem  
Kalium-Methylsiliconatpulver WACKER SILRES® BS Pulver S**

20 (Molverhältnis Alkali-Metall zu Silicium: 0,65) und dem Pulver erhalten aus Beispiel 1.

Darin wird gezeigt, dass ein sog. hochgefüllter Gipsputz im Gegensatz zum niedrig-gefüllten Gipsputz mit dem herkömmlichen Siliconat-Pulver nur unzureichend vor einer Wasseraufnahme  
25 geschützt werden kann (s. 24h-Wert).

Tabelle 1 zeigt im Falle der Anwendungsbeispiele 1 und 2, dass das Kalium-Methylsiliconat-Pulver (nicht erfindungsgemäß) die 2-h-Wasseraufnahme und die 24-h-Wasseraufnahme eines niedrig-gefüllten Maschinenputzgipses (MGP 1) bei einer Dosierung von  
30 0,22 Gew.-% stark reduziert.

Im Falle der Anwendungsbeispiele 3 und 4 zeigt Tabelle 1, dass selbst 0,26 Gew.-% an Kalium-Methylsiliconat-Pulver (nicht

erfindungsgemäß) zwar die 2-h-, aber nicht die 24-h-Wasseraufnahme eines hoch-gefüllten Maschinenputzgipses (MGP 2) auf Werte gleichzeitig unter 10 Gew.-% senken können.

Unerwarteterweise ist es im Falle des Anwendungsbeispiels 5 jedoch mit 0,26 Gew.-% des Pulvers erhalten aus Beispiel 1 möglich, sowohl die 2-h- als auch die 24-h-Wasseraufnahme des hoch-gefüllten Maschinenputzgipses (MGP 2) auf Werte deutlich unter 10 Gew.-% zu senken.

Tabelle 1 Wasseraufnahmen von Gipsputzprüfkörpern in Anlehnung an DIN EN 520

			Gipsputz	Dosierung (Gew.-% bzgl. Gipsputztrockensubstanz)	Wasseraufnahme in Gew.-%	
					Stunden	Stunden
Anwendungsbeispiel	Pulverförmiges Hydrophobiermittel				2	24
1*	Ohne Hydrophobiermittel	MGP 1		0	38,5	39,7
2*	Kaliummethyilsiliconat	MGP 1		0,22	2,5	7,2
3*	Ohne Hydrophobiermittel	MGP 2		0	34,4	34,6
4*	Kaliummethyilsiliconat	MGP 2		0,26	1,9	14,3
5	Pulver aus Beispiel 1	MGP 2		0,26	2,2	7,4

\*nicht erfindungsgemäß

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Feststoffen (F), die Alkaliorganosiliconate und Fettsäuren umfassen,  
5 bei dem  
in einem ersten Schritt Alkaliorganosiliconate mit Fettsäuren oder Fettsäureestern oder Gemischen davon in Wasser zu flüssigen Mischungen umgesetzt werden und  
in einem zweiten Schritt die flüssigen Mischungen zu den  
10 pulverförmigen Feststoffen (F) getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Alkaliorganosiliconate Salze von Organosilanolen, von deren Hydrolyse/Kondensationsprodukten, oder von Organosilanolen  
15 zusammen mit deren Hydrolyse/Kondensationsprodukten mit Alkali-Kationen sind, bei denen das Molverhältnis von Kation zu Silicium  $> 0,1$  ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
20 Ansprüche, bei dem die Alkaliorganosiliconate Natrium- oder Kalium-Organosiliconate oder Gemische davon sind.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
25 Ansprüche, bei dem der Organorest für einen einwertigen unsubstituierten oder durch Halogenatome, Amino-, Alkoxy- oder Silylgruppen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
30 Ansprüche, bei dem die Fettsäuren ausgewählt werden aus Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undeca-10-ensäure, Laurinsäure,

Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure,  
Stearinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure und Gemischen  
davon.

- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
Ansprüche, bei dem das Molverhältnis von Fettsäure zu dem  
im Alkaliorganosiliconat gebundenen Alkalimetall 0,05 bis  
1,0 beträgt.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
Ansprüche, bei dem im ersten Schritt bezogen auf 100  
Gewichtsteile von Alkaliorganosiliconaten und Fettsäuren  
oder Fettsäureestern 10 bis 200 Gewichtsteile Wasser  
eingesetzt werden.
- 15 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
Ansprüche, bei dem im ersten Schritt Lösungsvermittler  
zugemischt wird, der ausgewählt wird aus Alkoholen und  
Ketonen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/054019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C04B24/08 C04B24/42 C04B28/02 C04B28/14 C07F7/08  
 ADD. C04B103/00 C04B103/65 C04B111/27

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 C07F

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	WO 2004/103928 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH [DE]; BASTELBERGER THOMAS [DE]; HAERZSCHEL) 2 December 2004 (2004-12-02) page 4, line 21 - page 5, line 5; claims 4,5,10; example 2	1-8
X	EP 1 767 506 A1 (ELOTEX AG [CH]) 28 March 2007 (2007-03-28) paragraphs [0025] - [0028]; claims 6,15; example 3	1-8
A	DD 291 074 A5 (BAUKADEMIE DDR [DE]) 20 June 1991 (1991-06-20) cited in the application the whole document	1-8
	----- -/--	

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  18 April 2016	Date of mailing of the international search report  26/04/2016
--	--

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  Bonneau, Sébastien
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/054019

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	WO 2015/155034 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 15 October 2015 (2015-10-15) the whole document	1-8
A	----- US 4 371 399 A (MAY ADOLF [DE] ET AL) 1 February 1983 (1983-02-01) the whole document	1-8
A	----- US 4 482 630 A (ALLEN EDWIN [BE] ET AL) 13 November 1984 (1984-11-13) examples 1-4 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004103928	A1	02-12-2004	AT 374169 T 15-10-2007
			CN 1795150 A 28-06-2006
			DE 10323205 A1 16-12-2004
			DK 1628932 T3 27-12-2007
			EP 1628932 A1 01-03-2006
			ES 2293256 T3 16-03-2008
			JP 4473868 B2 02-06-2010
			JP 2006526065 A 16-11-2006
			TW I317369 B 21-11-2009
			US 2006254468 A1 16-11-2006
			WO 2004103928 A1 02-12-2004
EP 1767506	A1	28-03-2007	BR PI0616718 A2 28-06-2011
			CA 2623872 A1 05-04-2007
			CN 101272994 A 24-09-2008
			EA 200800945 A1 29-08-2008
			EA 201300720 A1 28-02-2014
			EP 1767506 A1 28-03-2007
			EP 1928802 A1 11-06-2008
			EP 2371792 A1 05-10-2011
			JP 5557447 B2 23-07-2014
			JP 2009510200 A 12-03-2009
			US 2009223416 A1 10-09-2009
			US 2012264861 A1 18-10-2012
			US 2014316029 A1 23-10-2014
			WO 2007036324 A1 05-04-2007
DD 291074	A5	20-06-1991	NONE
WO 2015155034	A1	15-10-2015	DE 102014206785 A1 08-10-2015
			WO 2015155034 A1 15-10-2015
US 4371399	A	01-02-1983	DE 3105407 A1 02-09-1982
			DK 63182 A 15-08-1982
			EP 0058388 A1 25-08-1982
			JP S57149857 A 16-09-1982
			NO 820423 A 16-08-1982
			US 4371399 A 01-02-1983
			ZA 8200931 A 26-01-1983
US 4482630	A	13-11-1984	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C04B24/08	C04B24/42	C04B28/02	C04B28/14	C07F7/08
ADD.	C04B103/00	C04B103/65	C04B111/27		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C04B C07F

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 2004/103928 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH [DE]; BASTELBERGER THOMAS [DE]; HAERZSCHEL) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 4,5,10; Beispiel 2 -----	1-8
X	EP 1 767 506 A1 (ELOTEX AG [CH]) 28. März 2007 (2007-03-28) Absätze [0025] - [0028]; Ansprüche 6,15; Beispiel 3 -----	1-8
A	DD 291 074 A5 (BAUAKADEMIE DDR [DE]) 20. Juni 1991 (1991-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/-	1-8

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  18. April 2016	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  26/04/2016
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  Bonneau, Sébastien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	WO 2015/155034 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 15. Oktober 2015 (2015-10-15) das ganze Dokument	1-8
A	----- US 4 371 399 A (MAY ADOLF [DE] ET AL) 1. Februar 1983 (1983-02-01) das ganze Dokument	1-8
A	----- US 4 482 630 A (ALLEN EDWIN [BE] ET AL) 13. November 1984 (1984-11-13) Beispiele 1-4 -----	1-8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/054019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004103928 A1	02-12-2004	AT 374169 T	15-10-2007
		CN 1795150 A	28-06-2006
		DE 10323205 A1	16-12-2004
		DK 1628932 T3	27-12-2007
		EP 1628932 A1	01-03-2006
		ES 2293256 T3	16-03-2008
		JP 4473868 B2	02-06-2010
		JP 2006526065 A	16-11-2006
		TW I317369 B	21-11-2009
		US 2006254468 A1	16-11-2006
		WO 2004103928 A1	02-12-2004
EP 1767506 A1	28-03-2007	BR PI0616718 A2	28-06-2011
		CA 2623872 A1	05-04-2007
		CN 101272994 A	24-09-2008
		EA 200800945 A1	29-08-2008
		EA 201300720 A1	28-02-2014
		EP 1767506 A1	28-03-2007
		EP 1928802 A1	11-06-2008
		EP 2371792 A1	05-10-2011
		JP 5557447 B2	23-07-2014
		JP 2009510200 A	12-03-2009
		US 2009223416 A1	10-09-2009
		US 2012264861 A1	18-10-2012
		US 2014316029 A1	23-10-2014
		WO 2007036324 A1	05-04-2007
DD 291074 A5	20-06-1991	KEINE	
WO 2015155034 A1	15-10-2015	DE 102014206785 A1	08-10-2015
		WO 2015155034 A1	15-10-2015
US 4371399 A	01-02-1983	DE 3105407 A1	02-09-1982
		DK 63182 A	15-08-1982
		EP 0058388 A1	25-08-1982
		JP S57149857 A	16-09-1982
		NO 820423 A	16-08-1982
		US 4371399 A	01-02-1983
		ZA 8200931 A	26-01-1983
US 4482630 A	13-11-1984	KEINE	