(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. Mai 2014 (30.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/079612 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
*C04B 41/64* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/069951

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2013 (25.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 221 170.5
20. November 2012 (20.11.2012) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder *(nur für US)*: **STUDTE, Christopher** [DE/DE]; Guntramstraße 23, 79106 Freiburg (DE). **LJESIC, Spomenko** [DE/DE]; Thomaring 40a, 79618 Rheinfelden (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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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)*

(54) **Title**: METHOD FOR DEPTH IMPREGNATION OF MINERAL SUBSTRATES AND USE OF ORGANOSILANES AND/OR ORGANOSILOXANES FOR DEPTH IMPREGNATION OF MINERAL SUBSTRATES

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR TIEFENIMPRÄGNIERUNG VON MINERALISCHEN SUBSTRATEN UND VERWENDUNG VON ORGANOSILANEN UND/ODER ORGANOSILOXANEN ZUR TIEFENIMPRÄGNIERUNG VON MINERALISCHEN SUBSTRATEN

(57) **Abstract**: The invention relates to organosilanes and/or organosiloxanes having a content of less than 1,000 wgt.-ppm of chloride for depth impregnation of mineral substrates. The invention further relates to a method for processing depth impregnation of mineral substrates wherein a liquid composition comprising at least one organosilane and/or an organosiloxane having a content of less than 1,000 wgt.-ppm of chloride is applied to at least one surface of a mineral mold. The produced molds are characterized by pronounced hydrophobia.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten und Verwendung von Organosilanen und/oder Organosiloxanen zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten Beschrieben wird die Verwendung von Organosilanen und/oder von Organosiloxanen mit einem Gehalt von weniger als 1000 Gew.-ppm an Chlorid zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten. Außerdem wird ein Verfahren zur Verfahren zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten beschrieben, bei dem auf mindestens eine Oberfläche eines mineralischen Formkörpers eine flüssigen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Organosilan und/oder ein Organosiloxan mit einem Gehalt von weniger als 1000 Gew.-ppm an Chlorid aufgetragen wird. Die hergestellten Formkörper zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Hydrophobierung aus.

WO 2014/079612 A1

# Verfahren zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten und Verwendung von Organosilanen und/oder Organosiloxanen zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten sowie die Verwendung ausgewählter Organosilane und/oder Organosiloxane zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten.

Die hydrophobierende Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten, insbesondere von Beton, ist eine seit langem bekannte Technik.

DE 32 38 660 A1 offenbart ein Verfahren zur hydrophobierenden Tiefenimprägnierung von Beton mit Hilfe von Alkyltrialkoxysilanen, bei dem eine Betonoberfläche mit ausgewählten Alkyltrialkoxysilanen ohne den Zusatz von Lösungsmitteln behandelt wird. Der Chloridgehalt der eingesetzten Alkylalkoxysilane wird nicht offenbart.

Aus EP 0 999 214 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von chloridfreien oder chloridarmen Alkoxysilanen bekannt, bei dem Produkte mit weniger als 5 Gew.-ppm an acidem Chlor oder Chlorid entstehen. Diese Produkte lassen sich in einem großtechnischen Prozess herstellen und weisen ausgezeichnete Farbqualität und Reinheit auf. Als mögliche Anwendungsgebiete werden der Einsatz als Haftvermittler, die Modifizierung von Oberflächen oder die Hydrophobierung in Bautenschutzmitteln angegeben.

EP 1 308 428 A2 beschreibt ein Mittel zum Schutz von Stahlbeton gegen Korrosion der Stahlarmierung; dabei handelt es sich um ein ausgewähltes Alkylalkoxysilan. Es wird auf den bevorzugten Einsatz von chloridarmen Produkten hingewiesen. Konkrete Ausführungsformen mit chloridarmen Produkten werden jedoch nicht offenbart.

Schließlich wird in WO 2007/051833 A1 ein Verfahren zur Korrosionsverminderung bei Stahlarmierungen in Stahlkonstruktionen beschrieben, bei dem eine Zusammen-setzung enthaltend ein ausgewähltes Polyorganosiloxan eingesetzt wird.

US 3,772,065 A offenbart Mittel für die Betonimprägnierung, bei denen alkoholische Verdünnungen von Alkylalkoxysilanen als Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden.

Es ist lange bekannt, dass sich Alkyltrialkoxysilane aus den entsprechenden Chlorsilanverbindungen durch Veresterung mit einem Alkohol herstellen lassen. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organoalkoxysilanen, bei denen Chlorarme bzw. Chlorfreie Produkte anfallen, sind beispielsweise aus EP 0 107 765 B1, US 4,298,753 A, US 3,792,071 A, EP 0 702 017 B1 sowie EP 0 741 137 A1 bekannt. Allerdings bedingt die Umsetzung der Chlorsilane, insbesondere von Alkylchlorsilanen, dass die Produkte bestimmte Restmengen an Chloriden enthalten. Die Chloride können in den Produkten in kovalent gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Alkyldialkoxychlorsilan bzw. als Alkylalkoxychlorsiloxan, als auch in ionischer Form beispielsweise als Chlorwasserstoff (HCl).

Die in den obigen Dokumenten beschriebenen Herstellungsverfahren zeichnen sich durch die Erzeugung von Organoalkoxysilanen mit einem niedrigen Chlorgehalt aus.
Sowohl ionische, allgemein als freie Chloride bezeichnet, als auch hydrolysierbare, an Silizium-Atome gebundene Chloride (Si-Cl), können über eine potentiometrische Titration quantifiziert werden. Die so quantifizierbaren Chloride werden nachfolgend als Gesamtchloridgehalt bezeichnet.

Alkyltrialkoxysilane, die nach den üblichen großtechnischen Verfahren hergestellt wurden, enthalten in der Regel gebundene und nicht gebundene Chloride. Für verschiedene Anwendungen solcher Alkyltrialkoxysilane sind allerdings bereits geringe Mengen an Gesamtchloriden störend. Bei den in den oben genannten Dokumenten beschriebenen großtechnischen Verfahren zur Herstellung von Alkyltrialkoxysilanen werden Chloridgehalte deutlich unterhalb von 100 Gew.-ppm erzielt.

Wenn Alkyltrialkoxysilane mit üblichem Chloridgehalt bei Applikation auf mineralische Substrate wie z. B. Beton in Kontakt mit angrenzenden nichtsaugenden Untergründe wie z. B. Glass kommen, können diese Flächen angegriffen werden. Dabei entstehen matte, klebrige Flecken, welche sich nur sehr schwer entfernen lassen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der Applikation von chloridfreien oder chloridarmen Alkyltrialkoxysilanen bzw. davon abgeleiteten Organosiloxanen diese Gefahr nicht vorhanden ist und eine Abdeckung von nichtsaugenden Untergründen somit nicht notwendig ist. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der Kosten einer Applikation.

Bei Zutritt von Feuchtigkeit wird zudem via Hydrolyse auch aus den restlichen Si-Cl Bindungen HCl freigesetzt. Der Chlorwasserstoff (HCl) wiederum wirkt katalytisch auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Alkyltrialkoxysilane ein und kann zu einer unerwünschten Oligomerisierung führen. Diese Molekülgrößenerweiterung führt zu einer Reduktion der erzielten Eindringtiefen. Zusätzlich wird durch unbeabsichtigte Hydrolyse während der Lagerung, der Flammpunkt des Alkyltriethoxysilans deutlich erniedrigt.

Bei der Imprägnierung von mineralischen Substraten ist man zunehmend bestrebt, eine möglichst hohe Reduktion der Wasseraufnahme und hohe Eindringtiefen, auch in sehr dichten Substraten wie z. B. Sichtbeton, zu erreichen.

Es bestand daher die Aufgabe, eine hydrophobierende Tiefenimprägnierung bereit zu stellen, die auf der Oberfläche von mineralischen Substraten aufgebracht wird und sehr hohe Eindringtiefen erreicht, insbesondere bei Einsatz auf dichten Substraten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine hydrophobierende Tiefen-imprägnierung mit Organosilanen und/oder mit Organosiloxanen zu sehr hohen Eindringtiefen führt, wenn dabei chloridfreie bzw. chloridarme Organosilane bzw. Organosiloxane, insbesondere Alkyltrialkoxysilane eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Organosilanen und/oder Organosiloxanen mit einem Gehalt von weniger als 1000 Gew.-ppm an Chlorid zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten.

Unter Gehalt an Chlorid ist im Rahmen der vorliegenden Beschreibung der Gehalt an freiem Chlorid im Organosilan bzw. im Organosiloxan plus der Gehalt an hydrolysierbarem Chlorid zu verstehen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosilanen bzw. Organosiloxanen kann es sich um beliebige Silane oder Siloxane mit organischen Resten handeln.

Bevorzugt ist das Organosilan ein Alkylalkoxysilan.

Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I eingesetzt und/oder durch Hydrolyse der Verbindung der Formel I abgeleitete alkylfunktionelle Silane und/oder durch Hydrolyse und Kondensation der Verbindung der Formel I abgeleitete alkylfunktionelle Siloxane

$$R^1\text{-}Si(O\text{-}R^2)_{3-x}(R^3)_x \quad (I),$$

worin
$R^1$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen entspricht,
$R^2$ unabhängig voneinander einem Wasserstoff, einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen entspricht,
$R^3$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, und
x = 0 oder 1 ist, vorzugsweise x = 0.

Ist in dieser Beschreibung von Alkylresten die Rede, so handelt es sich dabei im Allgemeinen um lineare oder verzweigte gesättigte Alkylreste. Dieser kann im Prinzip unterschiedliche Anzahlen von Kohlenstoffatomen aufweisen, beispielsweise 1 bis 20 C-Atome, oder 2 bis 18 C-Atome, oder 1 bis 4 C-Atome oder 1 bis 8 C-Atome.

Beispiele für Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl und Hexadecyl.

Ist in dieser Beschreibung von cyclischen Alkylresten die Rede, so handelt es sich dabei im Allgemeinen um gesättigte Reste mit fünf bis acht Ringkohlenstoffatomen.

Beispiele für cyclische Alkylreste sind Cyclopropyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Bevorzugt eingesetzte Organosilane bzw. Organosiloxane weisen einen Chlorid-gehalt von 1 bis 100 Gew.-ppm auf, vorzugsweise von 1 bis 40 Gew.-ppm

Unter mineralischen Substraten sind im Rahmen dieser Erfindung sämtliche Substrate enthaltend hydraulisch härtende und/oder karbonatisch härtende und/oder latent-hydraulisch härtende Bindemittel oder Bindemittelkombinationen zu verstehen

Erfindungsgemäß eingesetzte mineralische Mörtel enthalten Bindemittel (z. B. Kalk oder Zement) und Zuschlagstoffe (z. B. Sand). Kalk oder Zement härten chemisch. Das bedeutet, dass sie sich durch Karbonatisierung oder durch kristalline Härtung verfestigen. Man spricht auch von einer hydraulischen Härtung, da diese Bindemittel zum Abbinden Wasser benötigen.

Ganz besonders bevorzugt wird als mineralisches Substrat Beton eingesetzt, insbesondere mit Chlorid belasteter Beton.

Die Herstellung von Organosilanen mit geringem Chloridgehalt ist an sich bekannt. Abtrennungsverfahren für Chlorid sind z.B. aus EP 0 741 137 B1, EP 0 702 017 B1, EP 0 999 214 B1 und DE 201 000 484 bekannt.

Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten chloridarmen bzw. chloridfreien Organosilane bzw. Organosiloxane durch eine sehr gute Reduktion der Wasseraufnahme eines damit behandelten Substrats und eine hohe Eindringtiefe sowie einer ausreichend schnellen Abbindezeit aus.

Außerdem, zeigten die erfindungsgemäß eingesetzten Organosilane bzw. Organosiloxane auch auf vorbelasteten Substraten, wie z. B. chloridbelastetem Beton, eine deutlich verbesserte Reduktion der Wasseraufnahme.

Die Applikation der erfindungsgemäß eingesetzten Organosilane bzw. Organosiloxane erfolgt nach ebenfalls bekannten und für Bautenschutzmittel üblichen Methoden. Beispiele dafür sind Sprühen, Spritzen, Streichen, Pinseln, Rakeln auf die Oberfläche von mineralischen Substraten. Das Auftragen des Organosilans bzw. Organosiloxans kann in einem Schritt erfolgen; vorzugsweise jedoch in mehreren Schritten. Insbesondere bei größeren Mengen an Organosilan bzw. Organosiloxan empfiehlt es sich, den Auftrag in mehreren Schritten vorzunehmen.

Das Organosilan bzw. Organosiloxan wird vorzugsweise in solchen Mengen aufgebracht, dass sich Auftragsmengen von weniger als 300 g/m$^2$, vorzugsweise von 50 bis 300 g/m$^2$ und besonders bevorzugt von 100 bis 300 g/m$^2$ ergeben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung sowie die erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen näher, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

Es wurde Isobutyltriethoxysilan (Protectosil® BHN der Firma Evonik Industries AG), ein lösungsmittelfreies, gebrauchsfertiges Hydrophobierungsmittel mit einem Gesamtchloridgehalt von 35 ppm eingesetzt.

Beispiel 2

Es wurde Isobutyltriethoxysilan, ein lösungsmittelfreies, gebrauchsfertiges Hydrophobierungsmittel mit einem Gesamtchloridgehalt von 340 ppm eingesetzt.

Beispiel 3 – Vergleichsbeispiel

Es wurde Isobutyltriethoxysilan, ein lösungsmittelfreies, gebrauchsfertiges Hydrophobierungsmittel mit einem Gesamtchloridgehalt von 3400 ppm eingesetzt

Beispiel 4 – Vergleichsbeispiel

Es wurde Isobutyltriethoxysilan, ein lösungsmittelfreies, gebrauchsfertiges Hydrophobierungsmittel mit einem Gesamtchloridgehalt von 5390 ppm eingesetzt.

Beispiel 5 – Vergleichsbeispiel

Es wurde Isobutyltriethoxysilan, ein lösungsmittelfreies, gebrauchsfertiges Hydrophobierungsmittel mit einem Gesamtchloridgehalt von 10000 ppm eingesetzt.

Die nachfolgende Tabelle 1 führt die Ergebnisse der oben angegebenen Beispiele auf. Dazu wurden die gebrauchsfertigen Zusammensetzungen auf Betonwürfel der Abmessungen 5 x 5 x 5 cm (Betonqualität gemäß EN 196 CEM I 42,5) mit der jeweils angegebenen Auftragsmenge durch Tauchen der Würfel behandelt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Zusammensetzungen aus Beispielen 1 und 5 auf Betonwürfeln (Betonqualität gemäß EN 1766 MC 0,40) hergestellt mit unterschiedlichen Chloridgehalten 0 Gew. %, 0,2 Gew. %, 0,4 Gew. %, bezogen auf den Zementgehalt. In den durchgeführten Untersuchungen wurde die Schutzwirkung der Zusammensetzungen sowohl bei einer präventiven Applikation auf Betonprüfkörpern ohne vorherige Chloridbelastung (Tabelle 1) sowie auch bei Anwendung der Zusammensetzungen als Instandsetzungsmaßnahme auf chloridbelasteten Betonprüfkörpern (Tabelle 2) überprüft.

Es wurden folgende Bestimmungsmethoden verwendet:

Gesamtchloridgehalt: Der Gesamtchloridgehalt wurde potentiometrisch nach DIN 38405 bestimmt. Hierbei wurde der Chloridgehalt der alkylfunktionellen Organosilane potentiographisch mit Silbernitrat titriert und in Gew.-ppm angegeben.

Reduktion der Wasseraufnahme: Die hydrophobierenden Eigenschaften wurden durch die Reduktion der Wasseraufnahme der einzelnen Zusammensetzungen ausgedrückt. Dazu wurden Betonwürfel der Kantenlänge 5 cm mit der angegebenen Menge durch Tauchen behandelt. Nach einer Abbindezeit von 2 Wochen wurden die behandelten Würfel für 24 h vollständig unter Wasser gelagert. Anhaftende Feuchtigkeit wurde durch leichtes Abtupfen der Oberflächen mit einem Zellstofftuch entfernt. Anschließend wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Die Reduktion der Wasseraufnahme, in Anlehnung an DIN EN 13580, ergab sich im Vergleich zu einem unbehandelten Würfel.

Eindringtiefe: Zur Bestimmung der Eindringtiefe wurden die behandelten Probekörper in zwei Teile gebrochen und die Bruchflächen jeweils mit einem wässrigen Farbsystem benetzt. Die nicht imprägnierte Zone wurde gefärbt, während die imprägnierte Zone farblos blieb. Gemessen wurde die Breite der behandelten Oberfläche bis zur Farbgrenzfläche an acht verschiedenen Stellen des Probekörpers. Hieraus wurde jeweils ein Mittelwert der Eindringtiefe (in mm) errechnet.

TABELLE 1: Reduktion der Wasseraufnahme und Eindringtiefe von Betonwürfeln (Betonqualität gemäß EN 196 CEM I 42,5), die mit verschiedenen Organosilanen behandelt worden waren

| Produkt aus Beispiel | Auftrag [g/m²] | Chloridgehalt im Produkt [ppm] | Reduktion der Wasseraufnahme [%] | Eindringtiefe [mm] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 200 | 35 | 92,01 | 11,61 |
| 2 | 207 | 340 | 90,54 | 9,67 |
| 3 | 200 | 3400 | 88,66 | 9,34 |
| 4 | 207 | 5390 | 87,24 | 9,03 |
| 5 | 200 | 10000 | 85,66 | 7,94 |

TABELLE 2: Ergebnisse auf chloridbelasteten Betonwürfeln (Betonqualität gemäß EN 1766 MC 0,40)

| Produkt aus Beispiel | Chloridgehalt im Beton [% bez. Zement] | Auftrag [g/m²] | Chloridgehalt im Produkt [ppm] | Reduktion der Wasseraufnahme [%] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 200 | 35 | 87,50 |
| 1 | 0,2 | 200 | 35 | 85,50 |
| 1 | 0,4 | 200+ | 35 | 84,79 |
| 5 | 0 | 200 | 10000 | 84,85 |
| 5 | 0,2 | 200 | 10000 | 84,72 |
| 5 | 0,4 | 200 | 10000 | 83,34 |

Die erfindungsgemäß behandelten Betonwürfel zeigen sowohl auf unbelastetem Beton, als auch auf chloridbelastetem Beton eine gegenüber den mit handels-üblichen chloridhaltigen Alkyltrialkoxysilanen behandelten Betonwürfeln stark verbesserte Wirkungsweise.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Organosilanen und/oder von Organosiloxanen mit einem Gehalt von weniger als 1000 Gew.-ppm an Chlorid zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilan ein Alkylalkoxysilan ist oder dass das Organosiloxan ein durch Hydrolyse und Kondensation von einem Organosilan abgeleitetes Siloxan ist.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylalkoxysilan eine Verbindung der Formel I ist und/oder ein durch Hydrolyse der Verbindung der Formel I abgeleitetes alkylfunktionelles Silan und/oder ein durch Hydrolyse und Kondensation der Verbindung der Formel I abgeleitetes alkylfunktionelles Siloxan

$$R^1\text{-}Si(O\text{-}R^2)_{3-x}(R^3)_x \quad (I),$$

worin

$R^1$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen entspricht,

$R^2$ unabhängig voneinander einem Wasserstoff, einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

$R^3$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, und

x = 0 oder 1 ist, vorzugsweise x = 0.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Chloridgehalt des Organosilans und/oder des Organosiloxans 1 bis 100 Gew.-ppm, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-ppm beträgt.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mineralische Substrat Beton ist, insbesondere Beton, der Chlorid enthält.

6. Verfahren zur Tiefenimprägnierung von mineralischen Substraten umfassend die Schritte:

   i) Bereitstellen eines Formkörpers aus einem mineralischem Substrat mit mindestens einer Oberfläche, der gegebenenfalls eine Armierung aufweist, und
   ii) Auftragen auf die mindestens eine Oberfläche einer flüssigen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Organosilan und/oder ein Organosiloxan mit einem Gehalt von weniger als 1000 Gew.-ppm an Chlorid.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragsmenge des Organosilans und/oder des Organosiloxans auf die Oberfläche des mineralischen Substrats so bemessen ist, dass eine Imprägnierung von kleiner gleich 300 g/m$^2$ des Organosilans erzielt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragsmenge des Organosilans und/oder des Organosiloxans auf die Oberfläche des mineralischen Substrats so bemessen ist, dass eine Imprägnierung von 50 bis 300 g/m$^2$, insbesondere von 100 bis 300 g/m$^2$ des Organosilans erzielt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosilan ein Alkylalkoxysilan verwendet wird, vorzugsweise ein Alkylalkoxysilan der Formel I und/oder ein durch Hydrolyse der Verbindung der Formel I abgeleitetes alkylfunktionelles Silan und/oder ein durch Hydrolyse und Kondensation der Verbindung der Formel I abgeleitetes alkylfunktionelles Siloxan

$$R^1\text{-}Si(O\text{-}R^2)_{3-x}(R^3)_x \quad (I),$$

worin

$R^1$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen entspricht,

$R^2$ unabhängig voneinander einem Wasserstoff, einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

$R^3$ einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, und

x = 0 oder 1 ist, vorzugsweise x = 0.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Chloridgehalt des Organosilans oder des Organosiloxans 1 bis 100 Gew.-ppm, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-ppm beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als mineralisches Substrat Beton eingesetzt wird, insbesondere Beton, der Chlorid enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/069951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B41/64
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

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | EP 1 308 428 A2 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 7 May 2003 (2003-05-07)<br>cited in the application<br>claims<br>examples<br>paragraph [0016]<br>----- | 1-11 |
| X | US 4 649 063 A (CANOVA LEVY A [US] ET AL) 10 March 1987 (1987-03-10)<br>claims<br>----- | 1-11 |
| X | US 5 300 327 A (STARK-KASLEY LORI A [US] ET AL) 5 April 1994 (1994-04-05)<br>claims<br>column 4, line 17 - line 20<br>----- | 1-11 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 30 January 2014 | 07/02/2014 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Rosenberger, Jürgen |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/069951

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| EP 1308428 A2 | 07-05-2003 | DE 10153803 A1 | 15-05-2003 |
| | | EP 1308428 A2 | 07-05-2003 |
| | | JP 4778189 B2 | 21-09-2011 |
| | | JP 2003155582 A | 30-05-2003 |
| | | JP 2009256803 A | 05-11-2009 |
| | | US 2003101898 A1 | 05-06-2003 |
| US 4649063 A | 10-03-1987 | NONE | |
| US 5300327 A | 05-04-1994 | CA 2115622 A1 | 23-09-1994 |
| | | DE 69406166 D1 | 20-11-1997 |
| | | DE 69406166 T2 | 23-04-1998 |
| | | EP 0616990 A1 | 28-09-1994 |
| | | ES 2107747 T3 | 01-12-1997 |
| | | JP 4008509 B2 | 14-11-2007 |
| | | JP H06322319 A | 22-11-1994 |
| | | US 5300327 A | 05-04-1994 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/069951

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B41/64
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
C04B

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, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | EP 1 308 428 A2 (DEGUSSA [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 7. Mai 2003 (2003-05-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele Absatz [0016] | 1-11 |
| X | US 4 649 063 A (CANOVA LEVY A [US] ET AL) 10. März 1987 (1987-03-10) Ansprüche | 1-11 |
| X | US 5 300 327 A (STARK-KASLEY LORI A [US] ET AL) 5. April 1994 (1994-04-05) Ansprüche Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 20 | 1-11 |

☐ 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 |
|---|---|
| 30. Januar 2014 | 07/02/2014 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Rosenberger, Jürgen |

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/069951

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| EP 1308428 A2 | 07-05-2003 | DE 10153803 A1 | 15-05-2003 |
| | | EP 1308428 A2 | 07-05-2003 |
| | | JP 4778189 B2 | 21-09-2011 |
| | | JP 2003155582 A | 30-05-2003 |
| | | JP 2009256803 A | 05-11-2009 |
| | | US 2003101898 A1 | 05-06-2003 |
| US 4649063 A | 10-03-1987 | KEINE | |
| US 5300327 A | 05-04-1994 | CA 2115622 A1 | 23-09-1994 |
| | | DE 69406166 D1 | 20-11-1997 |
| | | DE 69406166 T2 | 23-04-1998 |
| | | EP 0616990 A1 | 28-09-1994 |
| | | ES 2107747 T3 | 01-12-1997 |
| | | JP 4008509 B2 | 14-11-2007 |
| | | JP H06322319 A | 22-11-1994 |
| | | US 5300327 A | 05-04-1994 |