

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 900890 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 900890

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C04B 41/49
C09D 4/00
A01N 55/00
C09D183/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 22.02.1990

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 22.02.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.08.1990

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

25.02.1989 DE 3905919

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa Aktiengesellschaft, Weissfreuenstrasse 9 6000 Frankfurt 1, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Deschler, Ulrich, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Lechner, Ulrike, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Witzel, Michael, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Organopiiyhdisteitä sisältäviä seoksia ja niiden käyttö vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kyllästämiseen
Organokiselföreningar innehållande blandningar och deras användning som vattenfrånstötande och antimikrobiell
impregnering

Organopiiyhdisteitä sisältäviä seoksia ja niiden käyttö vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kyllästämiseen

5 Keksintö koskee organopiiyhdisteitä sisältäviä seoksia ja niiden käyttöä vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kyllästämiseen.

 Alkyyliatrialkoksisilaaninen käyttö muurauksen tekemisessä vettä hylkiväksi on ollut tunnettua jo pitkään (DE-patenttijulkaisu 2 029 446, EP-hakemusjulkaisu 0 101 816).

 Rakennusmateriaalien mutta myös tekstiilien ja nahan mikrobeja estävään käsittelyyn ehdotetaan EP-hakemusjulkaisussa 152 852 käytettäväksi seoksia, jotka sisältävät esimerkiksi 2-metyyli-1,4-naftokinonia, etanolia ja propyylitrimetoksisilaania.

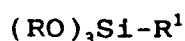
 DE-hakemusjulkaisusta 3 031 598 on tunnettua käyttää metalliamiinisisilikonaatteja, joilla on mikrobien vastaisia ominaisuuksia, kuivatussa, amorfisessa muodossa kyllästys- ja päällystysmateriaaleissa, kuten esimerkiksi alkyylihartseissa.

 JP-hakemusjulkaisussa 59/80 602 (C.A. 101 (15):124 890p, 1984) kuvataan tolueeniin tehtyä trietoksimetyyliisilaanin ja tiabendatsolin seosta, jonka tarkoituksena on rajoittaa homeenkasvua muurauspinnoilla.

 Keksinnön tehtävänä on esittää aine, joka sopii epäorgaanisten oksidisten materiaalien samanaikaiseen vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kyllästämiseen.

30 Keksinnön kohteena ovat organopiiyhdisteitä sisältävät seokset, jotka ovat tunnettuja siitä, että ne sisältävät

 a) vähintään yhtä alkyyliatrialkoksisilaania, jolla on yleinen kaava



(I)

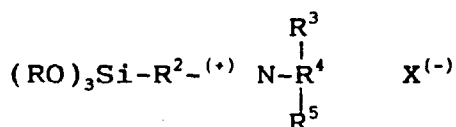
jossa

R on C₁-C₄-alkyyli, erityisesti C₁-C₂-alkyyli,R¹ on C₁-C₁₈-alkyyli, erityisesti C₃-C₁₈-alkyyli,

5

b) kationista trialkoksisilaania, jolla on yleinen

kaava



(II)

10

jossa

R² on C₁-C₃-alkyleeni, -CH₂-CH₂--CH₂-R³, R⁴, R⁵ ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat

15

C₁-C₁₈-alkyyli,X⁽⁻⁾ on Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, CH₃COO⁻,

ja tai organopiiyhdistettä, jolla on yleinen kaava



(III)

jossa

20

R⁶ on C₁-C₆-alkyyli, erityisesti n-butylyli, aryyli, erityisesti fenyyli,

liuotettuna tai mahdollisesti emulgoituna

c) proottiseen tai aproottiseen liuottimeen tai liuotinseokseen.

25

Liuottimiksi sopivat alkoholit, erityisesti alkanolit, joissa on 1 - 3 hiiliatomia, mutta myös alkaanit, joissa on 5 - 30 hiiliatomia, tai niiden seokset, jollaisia on saatavissa kaupallisesti, esimerkiksi Shellsol^(R).

30

Aromaattiset hiilivedyt ovat tosin myös sopivia, mutta ne eivät ole puutteellisen ympäristöystävällisyytensä vuoksi niin edullisia.

Vettä käytetään myös erityisesti seoksina alkoholin (alkoholien) kanssa, jolloin sekoitussuhde määräytyy aina liuotettavien yhdisteiden laadun mukaan edullisesti niin, että syntyy liuos.

35

Erityisen edullisesti näissä tapauksissa käytetään kationisia organopiiyhdisteitä, jollaisia saadaan vesiliuoksina EP-patenttijulkaisun 0 054 748 mukaan.

5 Tinapitoiset yhdisteet ovat tunnettuja julkaisusta
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSR. Ser. Khim. Nauk. 1977 (1)
128-134 (C.A. 86 (25): 190126s (1977)).

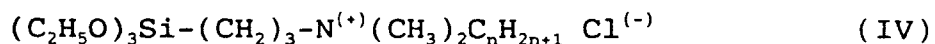
Seokset sisältävät mahdollisesti myös kohdissa a) ja b) mainittujen yhdisteiden kondensoitumistuotteita.

10 Oligomeerit, jotka syntyvät osan alkoholeista lohjetessa, ovat alan ammattilaiselle tunnettuja, samoin kuin oligomeerin muodostumisen mekanismi. Niiden mukana olo ei vaikuta haitallisesti seosten tehokkuuteen.

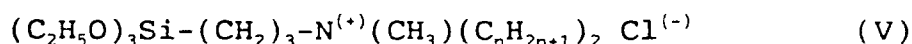
Keksinnön mukaiset seokset sisältävät 5 - 97 paino-%, erityisesti 10 - 40 paino-% alkyylitrialkoksisilaa-
15 nia (-silaaneja) ja niiden mahdollisesti mukana olevia kondensoitumistuotteita, 2 - 20 paino-%, erityisesti 5 - 15 paino-% kaavan (II) ja/tai (III) mukaisia yhdisteitä ja niiden mahdollisesti mukana olevia kondensoitumistuotteita ja 1 - 93 paino-%, erityisesti 55 - 85 paino-% liuotinta.

20 Näiden yhdisteiden lisäksi seokset sisältävät edullisesti 0,1 - 5,0 paino-%, erityisesti 0,1 - 1,0 paino-% sinänsä tunnettua kondensoitumiskatalysaattoria kuten esimerkiksi dibutyyliitinadilauraattia tai tetrabutyyliititaattia.

25 Kationisina trialkoksisilaaneina käytetään edullisesti yhdisteitä, joilla on yleiset kaavat



30 ja



jossa $n = 8 - 18$.

Tällaisilla yhdisteillä on mikrobien vastainen vaikutus. 3-(trimetoksisilyyli)propyyliidimetyylioktadekyyliammoniumkloridia käytetään esimerkiksi tämän ominaisuuden vuoksi polyuretaanivaahdoissa (J. Cell. Plast. 21 (5) 332-7 (C.A. 105 82): 7525v, 1985)).

Patenttihakemuksen toisena kohteena on keksinnön mukaisten seosten käyttö epäorgaanisen oksidisen materiaalin vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kylästämiseen. Näihin luetaan kuuluviksi erityisesti kivi, muuraus, betoni ja julkisivurappaus.

Seosten levittäminen pinnoille suoritetaan yleisesti tunnetulla tavalla esimerkiksi upottamalla, sivelemällä, sumuttamalla tai käsittelemällä juoksevalla seoksella. Tavallisesti ainetta levitetään niin paljon kuin materiaaliin imeytyy. Tämä havaitaan tavallisesti siitä, että levitettävä silaani ei ole näkyvissä pinnalla kauemmin kuin noin yhden minuutin, eli tämä näyttää tänä aikana kylläisen kostealta.

Käsiteltävä pinta voi tällöin olla sekä kuiva että veden kostuttama. Pinnalla ei kuitenkaan saa olla "seisojaa" vettä. Tärkeää on vain, että pinta voi imeä seoksen; se ei saa sen vuoksi olla esimerkiksi pölyn, suolan, suolaliuoksen tai öljyn likaama niin, että imeytymisvaikutus selvästi huononee. Siinä määrin likaantuneet pinnat täytyy puhdistaa ennen käyttöä sinänsä tunnetulla tavalla.

Ensimmäisen kerran saadaan näin aikaan epäorgaanisen oksidisen aineksen vettä hylkiväksi tekevä ja samanaikaisesti mikrobeja estävä käsittely, joka ei ole vain pinnan päällystämistä, vaan jolla on myös syvävaikutus.

Yllättävästi kationisten organopiiyhdisteiden lisääminen vaikuttaa pienestä lisäysmäärästä huolimatta siten, että vettä hylkiväksi tekevän aineen tunkeutumissyvyys kohoaa ja samanaikaisesti näin käsiteltyjen materiaalien vedensidontakyky vähenee.

Tämä koskee yllättävästi myös kationisia yhdisteitä, joiden substituentilla R^4 on merkitys $-C_{18}H_{37}$ ja joista tunkeutumissyvyyden suhteen olisi odotettu päinvastaista.

5 Samanaikaisesti on todettavissa, että yleisen kaavan (II) mukaiset kationiset yhdisteet parantavat liukoisuutta parantavina aineina alkyylitrialkoksisilaanien liukoisuutta vesi/alkoholiseokseen.

Keksinnön mukaisten seosten vaikutuksen havainnollistamiseksi suoritettiin joukko kokeita.

10 Kokeen suoritus:

Kivikoekappaleita (5 x 5 x 5 cm; materiaali kalkkihiekkatiili) pidetään ensin muutamia viikkoja normaaliilmastossa (23 °C, suht. kosteus 50 %) ja sen jälkeen punnitaan. 200 ml silaaniseosta laitetaan 400 ml:n dekantterilasiin ja kolme koekappaleita upotetaan kokonaan kahdesti puolen tunnin aikaväleihin 2 minuutiksi. Silanisoinnin suorituksen jälkeen kivenkappaleita varastoidaan 14 päivää huoneenlämpötilassa. Vedensitoutumisen määrittämiseksi laitetaan aina kaksi näytettä vesihauteeseen, niin että
15 niiden päällä on 5 cm vettä, ja määritetään paino 10 min:n, 30 min:n, 60 min:n, 2 tunnin, 4 tunnin, 8 tunnin ja 24 tunnin kuluttua (lämpötila 20 °C). Tunkeutumissyvyyden mittaamiseksi koekappaleet halkaistaan vasaran ja taltan avulla ja sumutetaan vedellä, joka on värjätty musteella.

25 Käytetään seuraavia yhdisteitä:

Si 103: propyyli-trimetoksisilaani

Si 108: n-oktyyli-trimetoksisilaani

Si 118: n-oktadekyyli-trimetoksisilaani

Si 275: 3-(trietoksisilyyli)propyyli-dimetyyli-oktadekyyliammoniumkloridi
30

Liuottimena käytetään isopropanolia, katalysaattorina n-butyylititanaattia. Pitoisuusluvut tarkoittavat painoprosentteja laskettuna seoksen kokonaismäärän suhteen, kuten myös muut ilmoitetut osat.

Painon lisäys
prosentteina

	<u>Silaaniseos</u>	(24 tuntia ve-	Silaanin tunkeu-
		sihauteessa)	tumissyvyys (mm)
5	Sokeakoe (käsittelemätön)	10,27	-
	Si 103: 10 %	6,11	1,5 - 2,5
	Si 103: 10 %; Si 275: 5 %	1,01	2 - 4
10	Si 103: 10 %; Si 275: 5 %	0,92	2 - 4
	Kat: 0,5 %		
	Si 108: 10 %		3 - 4
	Si 108: 10 %; Si 275: 5 %	0,79	4 - 5
15	Si 108: 10 %; Si 275: 5 %	0,91	3 - 6
	Kat: 0,5		
	Si 118: 10 %	3,68	1 - 2
	Si 118: 10 %; Si 275: 5 %	0,85	1,5 - 2,5
20	Si 118: 10 %; Si 275: 5 %	0,77	1 - 2
	Kat: 0,5 %		

Patenttivaatimukset:

1. Organopiiyhdisteitä sisältäviä seoksia, t u n -
n e t t u siitä, että ne sisältävät

5 a) vähintään yhtä alkyylitrialkoksisilaania, jolla
on yleinen kaava



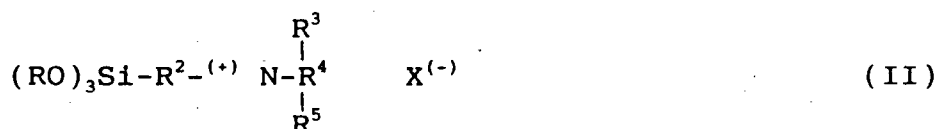
10 jossa

R on C₁-C₄-alkyyli, erityisesti C₁-C₂-alkyyli,

R¹ on C₁-C₁₈-alkyyli, erityisesti C₃-C₁₈-alkyyli,

b) kationista trialkoksisilaania, jolla on yleinen
kaava

15



20 jossa

R² on C₁-C₃-alkyleeni, -CH₂-CH₂-  -CH₂-

R³, R⁴, R⁵ ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat
C₁-C₁₈-alkyyli,

X⁽⁻⁾ on Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, CH₃COO⁻,

25

ja tai organopiiyhdistettä, jolla on yleinen kaava



jossa

30

R⁶ on C₁-C₆-alkyyli, erityisesti n-butylyli, aryyli,
erityisesti fenyyli,

liuotettuna tai mahdollisesti emulgoituna

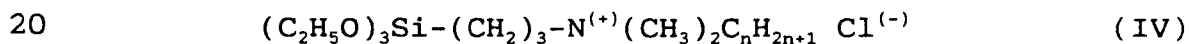
c) proottiseen tai aproottiseen liuottimeen tai
liuotinseokseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia seoksia, t u n -
n e t t u siitä, että ne sisältävät kohdissa a) ja b)
mainittujen organopiiyhdisteiden kondensoitumistuotteita.

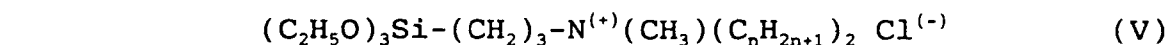
3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukaisia seoksia,
5 t u n n e t t u j a siitä, että ne sisältävät 5 - 97 pai-
no-% alkyylitrialkoksisilaania (-silaaneja) ja niiden mah-
dollisesti mukana olevia kondensoitumistuotteita, 2 - 20
paino-% kaavojen (II) ja/tai (III) mukaisia yhdisteitä ja
niiden mahdollisesti mukana olevia kondensoitumistuotteita
10 ja 1 - 93 paino-% liuotinta.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3
mukaisia seoksia, t u n n e t t u siitä, että ne lisäksi
sisältävät 0,1 - 5,0 paino-% yhtä sinänsä tunnettua kon-
densointikatalysaattoria.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4
15 mukaisia seoksia, t u n n e t t u siitä, että ne sisäl-
tävät kationista trialoksisilaania, jolla on yleinen
kaava



tai



jossa $n = 8 - 18$.

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5
mukaisten seosten käyttö epäorgaanisen oksidisen materiaa-
lin vettä hylkiväksi tekevään ja mikrobeja estävään kyl-
30 lästämiseen.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5
mukaisten seosten käyttö, t u n n e t t u siitä, että
kyllästetään hiekkakiveä, muurausta, betonia tai julkisi-
vurappausta.