



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 08 152 T2** 2005.12.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 328 486 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 08 152.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/04188**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 967 525.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/030846**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C04B 24/42**
C08J 3/12

(30) Unionspriorität:
0024638 07.10.2000 GB

(73) Patentinhaber:
Dow Corning S.A., Seneffe, BE; Dow Corning Corp., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:
BUTLER, Derek, Barry CF62 8NB, GB; GUBBELS, Frederic, B-1476 Houtain le Val, BE

(54) Bezeichnung: **GRANULIERTES HYDROPHOBES ZUSATZMATERIAL FÜR ZEMENTZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf zementhaltige Materialien, die einen hydrophoben Charakter zeigen. Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren, um zementhaltige Materialien hydrophob zu machen.

[0002] Es war seit langer Zeit für zementhaltige Materialien, die auf ein Substrat, wie etwa eine Außenwand, aufgebracht worden sind, erwünscht, in gewissem Umfang hydrophob zu sein. Eine Anzahl von Lösungen wurde in der Vergangenheit vorgeschlagen, einschließlich der Nachbehandlung von zuvor aufgetragenen zementhaltigen Materialien und die Zugabe von hydrophobierenden Zusätzen zu zementhaltigen Materialien vor ihrer Aufbringung auf ein Substrat. In den üblichsten Situationen werden hydrophobierende Zusätze unmittelbar vor oder während des Verfahrens der Aufbringung des zementhaltigen Materials auf ein Substrat zugegeben. Es ist jedoch bevorzugt, ein zementhaltiges Material bereitzustellen, das darin eingebracht vor Aufbringung auf ein Substrat, sogar noch bevorzugter in dem Zustand, wo sich das zementhaltige Material in einer trockenen, pulverförmigen Form befindet, ein hydrophobierendes Mittel oder einen hydrophobierenden Zusatz aufweist.

[0003] EP 0 811 584 beschreibt einen granulierten hydrophobierenden Zusatz in Zement. Der granuliert Zusatz enthält eine aktive Organopolysiloxan-Komponente, ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Bindemittel und wasserlösliche, wasserunlösliche oder wasserdispergierbare Trägerteilchen. Der Zusatzstoff ist ohne weiteres in zementhaltigen Materialien nach Zugabe von Wasser infolge der nichthydrophoben Natur der Granalien dispergierbar. Alle Trägerteilchen, die als für diese Zwecke geeignet angegeben wurden, waren inaktiv und in Wasser benetzbar, zum Beispiel Calciumcarbonat. Die Verwendung dieses Organopolysiloxan-Hydrophobierungsmittels versieht die zementhaltigen Materialien mit hervorragenden hydrophoben Eigenschaften. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Effektivität der hydrophoben Eigenschaften mit jeder Benetzung des aufgetragenen zementhaltigen Materials zunahm, insbesondere wenn das Bindemittel und der Träger wasserlösliche Materialien waren, und als solches wurde im Vergleich zu traditionellen Hydrophobierungsmitteln, die in der Industrie verwendet werden, wie etwa Metallseifen, ein beschränkter anfänglicher hydrophober Schutz bereitgestellt.

[0004] Folglich bleibt noch immer das Problem, wie in dem aufgetragenen zementhaltigen Material im Wesentlichen unmittelbare Hydrophobie erhalten werden kann.

[0005] Es gibt eine breite Vielzahl von wasserabweisenden oder hydrophoben Verbindungen, die Mehrzahl davon sind ölige oder wachsartige Verbindungen, wie etwa hydrolysierbare Öle, Mineralöle und insbesondere Metallseifen, d. h. Metallsalze von C_{12} - bis C_{20} -Fettsäuren, wie etwa Stearate und Oleate (Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4. Auflage, P. C. Hewlett (Herausgeber), veröffentl. Arnold, 1988, Seiten 883 bis 887). Die Metallseifen können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- i) Alkalimetallseifen und ähnliche, wie etwa Natriumstearat, Kaliumstearat und andere Salze, wie etwa Ammoniumstearat, die monovalent und wasserlöslich sind. Man glaubt, dass diese Verbindungen Wasserabstoßungsvermögen verleihen, indem sie mit Erdalkalimetallionen, insbesondere Calciumionen, in dem zementhaltigen Material reagieren, um stark hydrophobe Erdalkalisteearatsalze zu bilden.
- ii) Erdalkali- und Übergangsmetallseifen. Diese können in vorgefertigte zementhaltige Materialien in pulverisierter Form eingeführt werden. In diesem Fall ist es beabsichtigt, dass die Stearate die offenen Poren in dem gebildeten Beton verstopfen, um eintretendes Wasser abzustößten. Ein wesentliches Problem in dem letzteren Verfahren ist, dass es, obgleich die stark hydrophoben Eigenschaften der Erdalkali- und Übergangsmetallseifen wirksam sind, um Wasserabstoßungsvermögen zu bewirken, sehr schwierig ist, sie in wässrige zementhaltige Mischungen einzumischen, um gute Verteilung innerhalb des zementhaltigen Materials zu erlangen, und es wegen ihrer hydrophoben Natur sehr schwierig ist, eine ausreichende Menge Stearatsalz in die zementhaltige Mischung einzubringen. Es wurde festgestellt, dass Hydrophobierungsmittel dieser Art von der Wasserquelle weg wandern werden, und festgestellt werden kann, dass sie sich als solche an der Grenzfläche zwischen zementhaltigem Material und Luft ansammeln anstatt überall in der Masse des abgeordneten zementhaltigen Materials verteilt zu sein. Lea (ebenda Seite 886) empfiehlt, dass Dosierungen von Stearaten, die 0,2 Gew.-% Zement übersteigen, nicht empfohlen werden, um die Wahrscheinlichkeit eines wesentlichen Verlustes von Festigkeit zu vermeiden.

[0006] WO 99/28264 beschreibt ein wasserdicht machendes Additiv für Zement und/oder Beton, das ein pozzolanisches Material, zum Beispiel Quarzstaub, das mit ein oder möglicherweise zwei wasserdicht machenden Additiven, ausgewählt aus einer langkettigen Paraffinsäure, einem Paraffin- oder Fettsäureester und einer metallischen Seife einer Paraffinsäure, modifiziert ist, enthält. Sowohl EP 0 811 584 als auch WO 99/28264 lehren die Notwendigkeit eines Trägerteilchens in Kombination mit einem hydrophoben Teilchen. GB 938567 be-

schreibt eine trockene pulverisierte Mischung, die Zement, einen inerten teilchenförmigen festen Füllstoff, einen Beschleuniger und ein wasserlösliches Vinylalkoholpolymer enthält.

[0007] Eine andere Entwicklung wurde in EP 228 657 offenbart, in welcher eine in Wasser redispersierbare Pulverzusammensetzung offenbart wird, die ein wasserlösliches Polymer und mindestens 30 Gew.-% einer organischen Siliconverbindung enthält. Diese wasserdispersierbare Pulverzusammensetzung wird hergestellt, indem eine Emulsion oder eine Suspension der Zusammensetzung sprühgetrocknet wird. Es wird gesagt, dass die wasserdispersierbaren Pulver als Additive, zum Beispiel für Gipsmörtel, hydraulische Bindemittel, wie etwa Zement, Ton oder Pigment, und in wasserverdünnter Form nützlich sind, um Schüttgut wasserabweisend zu machen. Es wird in der Spezifikation behauptet, dass das siliconhaltige in Wasser redispersierbare Pulver in trockener Form mit anderen Pulvern vermischt werden kann, bevor es zu dem Endverbraucher geschickt wird. Eine der Anwendungen dieser wasserdispersierbaren Pulver ist es, einen Stoff hydrophob zu machen.

[0008] Obwohl der Stand der Technik nützliche Wege bereitgestellt hat, um zementhaltige oder andere Materialien hydrophob zu machen, besteht immer ein Wunsch nach weiteren Verbesserungen in diesem Bereich. Wir haben nun herausgefunden, dass, wenn Metallseife enthaltende Additive in einer speziellen Art, d. h. durch Granulierung, hergestellt werden, zementhaltigen Materialien eine Verbesserung in der Hydrophobie verliehen werden kann und das Hydrophobierungsmittel überall in einem abgebundenen zementhaltigen Material, wie etwa Beton, verteilt ist.

[0009] Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein granulierter hydrophobierender Zusatzstoff bereitgestellt, der die folgenden Komponenten enthält:

- A) 50 bis 90 Gewichtsteile eines oder mehreren aus Palmitin-, Stearin- oder Ölsäuresalz(en) von Ammoniak, Aluminium, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Übergangsmetallen und/oder einem organischen Ester von einer oder mehreren aus Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure oder einer Mischung von diesen Salzen und Estern.
- B) 20 bis 50 Gewichtsteile eines wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Bindemittels und
- C) 0 bis 20 Gewichtsteile eines Organopolysiloxans.

[0010] Es ist selbstverständlich, dass das Konzept "enthalten", wo es hierin verwendet wird, in seinem breitesten Sinne verwendet wird, um die Bedeutungen von "einschließen", "umfassen" und "bestehen aus" zu bedeuten und zu umfassen.

[0011] Die Palmitin-, Stearin- oder Ölsäuresalze von Ammoniak, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Übergangsmetallen oder eine Mischung daraus können ausgewählt sein aus Palmitin-, Stearin- oder Ölsäuresalzen von Zink, Eisen, Kupfer, Barium, Calcium, Magnesium, Lithium, Natrium, Kalium, Aluminium und Ammoniak und sind vorzugsweise ausgewählt aus Ammoniumstearat, Natriumstearat, Lithiumstearat, Kaliumstearat, Magnesiumstearat, Calciumstearat, Bariumstearat, Zinkstearat, Aluminiumtristearat, Aluminiumdistearat, Aluminiummonostearat, Kupferstearat, Natriumoleat und Kaliumoleat, Calciumoleat und Zinkoleat. Der Ester ist vorzugsweise Butylstearat. Am meisten bevorzugt ist das Salz ein Zinkstearat oder Calciumstearat. Am wenigsten bevorzugt von den Metallstearaten sind die Alkalimetallstearate, da es bekannt ist, dass verbleibende Alkalimetallkationen in abgebundenem zementhaltigen Material darin Ausblühungen bewirken.

[0012] Es ist selbstverständlich, dass die Bedeutung von Stearat ausgelegt werden sollte, um irgendetwas von einem 100%-igen Stearatsalz, wo alle Anionen Stearatanionen sind, bis zu einem kommerziell erhältlichen Stearat zu sein, das dazu neigt, eine Mischung, im Wesentlichen aus den Salzen von Stearin- und Palmitinsäure, zu sein.

[0013] Der zweite wesentliche Bestandteil des granulierten hydrophobierenden Zusatzstoffes ist ein wasserlösliches oder wasserdispersierbares Bindemittelmateriale. Solche Stoffe sind in der Literatur bekannt und wurden in einer Anzahl von Veröffentlichungen beschrieben. Sie sind vorzugsweise Stoffe, die bei Raumtemperatur, d. h. von 20°C bis 25°C, eine wachsartige, hochviskose oder feste Konsistenz haben und einen Schmelzpunkt von 25°C bis 150°C aufweisen. Beispiele für geeignete wasserlösliche oder wasserdispersierbare Bindemittelmateriale umfassen Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, ethoxylierte Fettalkohole und Mischungen derselben mit Fettsäuren und Fettsäureestern und andere filmbildende Polymere. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittelmateriale tatsächlich wasserlöslich ist. Am meisten bevorzugt sollte die Wasserlöslichkeit so sein, dass sie nicht den Hydratisierungsprozess des zementhaltigen Materials stört, wenn Wasser vor seiner Anwendung oder Verwendung eingeführt wird. Bevorzugte Bindemittel sind Wachse auf Basis von ethoxylierten Fettalkoholen. Wenn jedoch eine Organopolysiloxankomponente im System vorhanden ist, sind die am meisten bevorzugten Bindemittel Mischungen aus ethoxyliertem Fettalkohol-

wachs/C₁₆-C₂₀-Fettsäuren. Der Grund hierfür ist, dass festgestellt wurde, dass die Einbringung von zum Beispiel Stearinsäure oder ähnlichem in geeigneten Mengen in der Steuerung der Löslichkeitsrate der Organopolysiloxankomponente in Wasser resultiert. Somit ist, wenn zementhaltiges Material am Ort abgebunden hat und nachfolgend benässt wird, das Vorhandensein einer Fettsäure, wie etwa Stearinsäure, ein potentielles Mittel, die Freisetzungsrates der verkapselten Organopolysiloxankomponente aus den Granalien zu steuern.

[0014] Die bevorzugte Fettsäure ist Stearinsäure. Die Mischungen aus ethoxyliertem Fettalkoholwachs/Stearinsäure enthalten 10 bis 90 Gew.-% jedes Bestandteils. Mindestens 10 Gew.-% des Wachses müssen in einer Mischung dieser Art vorhanden sein, da Stearinsäure allein in Wasser unlöslich ist. Vorzugsweise enthält das Bindemittel 35 bis 70 Gew.-% ethoxyliertes Fettalkoholwachs, wobei der Rest Stearinsäure ist. Typischerweise enthält die Mischung zwischen etwa 40 und 60 Gew.-% ethoxyliertes Fettalkoholwachs, es ist jedoch zu verstehen, dass die tatsächliche Zusammensetzung des Bindemittels in Abhängigkeit von der Organopolysiloxankomponente, die in der Granalie verwendet wird, variiert. Ein Beispiel für ein bevorzugtes ethoxyliertes Fettalkoholwachs ist Lutensol® AT 80 von BASF und eine bevorzugte Mischung aus ethoxyliertem Fettalkoholwachs/Fettsäure ist Emulan® 40/60, das eine 40/60-Mischung von ethoxyliertem Fettalkoholwachs und C₁₆-C₂₂-Fettsäuren (im Wesentlichen Stearinsäure) ist.

[0015] Die optionale Organopolysiloxankomponente kann aus irgendwelchen bekannten Organopolysiloxanmaterialien, d. h. Materialien, die auf einer Si-O-Si-Polymerkette basieren und die monofunktionelle, difunktionelle, trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten enthalten können und von denen viele kommerziell erhältlich sind, ausgewählt werden. Es ist bevorzugt, dass die Mehrzahl der Siloxaneinheiten difunktionelle Stoffe mit der allgemeinen Formel R₂SiO_{2/2} sind, worin jedes R unabhängig voneinander eine organische Komponente oder einen Amin-, Hydroxyl-, Wasserstoff- oder Halogensubstituenten bedeutet. Vorzugsweise wird R ausgewählt sein aus Hydroxylgruppen, Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen und Wasserstoff. Bevorzugter wird ein wesentlicher Teil, am meisten bevorzugt werden wenigstens 80% der R-Substituenten eine Kombination aus Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppen, sein.

[0016] Obwohl es bevorzugt ist, dass die Mehrzahl der Siloxaneinheiten difunktionelle Siloxaneinheiten sind, können auch andere Einheiten, wie etwa trifunktionelle oder tetrafunktionelle Einheiten, vorhanden sein, was darin resultiert, dass die Polymerkette ein gewisses Ausmaß an Verzweigung zeigt. Obwohl auch harzartige Siloxanmaterialien verwendet werden können, ist es bevorzugt, dass die trifunktionellen oder tetrafunktionellen Siloxaneinheiten 10% der Gesamtzahl von Siloxaneinheiten nicht überschreiten sollten, wodurch das Ausmaß an Verzweigung, die auf Polymerniveau stattfindet, beschränkt wird. Bevorzugter sollten nicht mehr als etwa 1% Siloxaneinheiten, die Verzweigung bewirken, in dem Polymer vorhanden sein. Zusätzlich zu den potentiell verzweigenden Einheiten werden auch eine Anzahl von monofunktionellen Siloxaneinheiten vorhanden sein. Diese werden als endverkappende oder endblockierende Einheiten für das Polymer verwendet und haben vorzugsweise die Formel -O_{1/2}SiR₃, worin R wie oben definiert ist, aber vorzugsweise Hydroxyl oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe, am meisten bevorzugt Methyl oder Ethyl, ist.

[0017] Die Gesamtzahl von Siloxaneinheiten ist vorzugsweise so, dass das Organopolysiloxanmaterial eine Viskosität von 50 bis zu maximal etwa 60.000 mm²/s bei 25°C hat. Bevorzugter sollte die Viskosität des Siloxans etwa 5.000 mm²/s bei 25°C nicht übersteigen. Die bevorzugteren Organopolysiloxanmaterialien haben die allgemeine Formel:



worin jeder R-Substituent wie oben definiert ist, jeder R'-Substituent Hydroxyl, OR'', worin R'' eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, Wasserstoff oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, z. B. eine amino- oder epoxysubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, ist, und R'' eine Organopolysiloxankette der Formel O-[R'₂SiO]_x-SiR₃ ist. a ist eine ganze Zahl, b, c und x sind null oder ganze Zahlen, wobei die Summe von b + c nicht mehr als 5% der Summe von a + b + c + x ist. Am meisten bevorzugt sind b, c und x gleich 0. Vorzugsweise ist jede R-Gruppe eine Hydroxylgruppe oder Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt Methyl. Vorzugsweise sind mindestens 80% aller R'-Gruppen Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl, am meisten bevorzugt Methyl.

[0018] Bis zu 10 Gew.-% der Organopolysiloxankomponente können durch ein Organosilan mit mindestens zwei Si-OX ersetzt werden, worin X gleich Wasserstoff, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, z. B. eine amino- oder epoxysubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, ist. Bevorzugte Organosilane sind Methyltrimethoxysilan und Ethyldiamintrimethoxysi-

lan.

[0019] Der granuliert hydrophobierende Zusatzstoff enthält vorzugsweise 45 bis 80 Gew.-% des (der) Salzes (Salze) und/oder Esters (Ester), 15 bis 45 Gew.-% des Bindemittels und 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 10 bis 15 Gew.-% der Organopolysiloxan Komponente. Es ist auch bevorzugt, dass die Organopolysiloxan- und Bindemittelkomponente zusammen 25 bis 45 Gew.-% des Gesamtgewichts des (der) Salzes (Salze) und/oder Esters (Ester) ausmachen. Es ist auch bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Salzteilchen zu dem vereinigten Gewicht von Bindemittel- und Organopolysiloxan Komponente im Bereich von 3 : 2 bis 4 : 1 liegt und dass das Gewichtsverhältnis von Bindemittelkomponente zu Organopolysiloxan Komponente maximal 2 : 1, vorzugsweise aber etwa 3 : 2 ist.

[0020] Obwohl es bevorzugt ist, dass die granulierten hydrophobierenden Zusatzstoffe nur aus dem Salz, Bindemittel und optionalem Organopolysiloxan bestehen, können zusätzliche Bestandteile enthalten sein, zum Beispiel Viskositätsverbesserer, oberflächenaktive Substanzen, Pigmente, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Geliermittel, pH-Modifikationsmittel, Puffer, Beschleuniger, Verzögerer, Luftmitschleppmittel und Füllstoffe, z. B. Siliciumdioxid und Titandioxid. Es ist jedoch bevorzugt, dass solche zusätzlichen optionalen Bestandteile nicht mehr als 5 Gew.-% des Gesamtgewichts des Zusatzstoffes ausmachen.

[0021] Es ist wesentlich, dass der hydrophobierende Zusatzstoff granuliert ist, was bedeutet, dass er nach einem Granulierungsverfahren hergestellt worden ist. In einem Granulierungsverfahren werden die Organopolysiloxan Komponente und das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Bindemittel in ihrer flüssigen Form auf Salzteilchen abgeschieden und somit bildet sich ein frei fließendes festes Pulver. Granulierungsmethoden wurden in einer Anzahl von Patentspezifikationen beschrieben, einschließlich EP 0 811 584. Jedes der Granulierungsverfahren, das in EP 0 811 584 beschrieben ist, kann verwendet werden, um einen hydrophobierenden Zusatzstoff gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen, wobei das hydrophobe Salz/der hydrophobe Ester die Trägerteilchen, die in EP 0 811 584 beschrieben sind, ersetzt.

[0022] Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein zementhaltiges Material in Pulverform bereitgestellt, das Zement und ausreichend von einem granulierten hydrophobierenden Zusatzstoff wie oben beschrieben enthält, um das zementhaltige Material hydrophob zu machen.

[0023] Die Menge an granuliertem hydrophobierenden Zusatzstoff, die in dem zementhaltigen Material gemäß der Erfindung vorhanden ist, ist so, dass 0,01 bis 5 Gew.-% der Salz/Ester-Komponente(n), bezogen auf das Gewicht des zementhaltigen Materials, d. h. etwa 0,02 bis 10 Gew.-% der Granalie vorhanden sind, da typischerweise das Gesamtgewicht einer typischen Granalie etwa 50% Salz/Ester und etwa 50% Bindemittel und optionales Organosiloxan sind. Bevorzugter beträgt die Menge der Salzkomponente 0,25 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 1,0 bis 1,5 Gew.-% des vorhandenen Zements. Es ist bevorzugt, dass die Maximalmenge von Organopolysiloxanmaterial, die in dem zementhaltigen Material vorhanden ist, etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zements, der vorhanden ist, beträgt, am meisten bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des zementhaltigen Materials.

[0024] Das zementhaltige Material gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung kann auch zusätzliche Bestandteile enthalten. Diese zusätzlichen Bestandteile können Sand, Füllstoff und andere Materialien, die traditionell in zementhaltigen Materialien zu finden sind, z. B. Kalk, Aggregatoren, Beschleuniger, Luftmitschleppmittel, Pigmente, Verzögerer und pozzolanische Materialien, umfassen.

[0025] Vorzugsweise ist das zementhaltige Material Zement, Beton, Mörtel oder Zementpaste oder ähnliches.

[0026] In einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, um einem zementhaltigen Material hydrophoben Charakter zu verleihen, indem in das zementhaltige Material ein hydrophobierender Zusatzstoff gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung eingemischt wird. Mischen kann durch mechanische Maßnahmen oder durch irgendein anderes geeignetes Verfahren, das in der Technik bekannt ist, erfolgen.

[0027] Es folgt nun eine Anzahl von Beispielen, die die Erfindung veranschaulichen. Alle Teile und Prozente sind auf Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Herstellung von granuliertem hydrophobierenden Zusatzstoff

[0028] Eine Vielzahl von granulierten hydrophobierenden Zusatzstoffen wurde nach den folgenden Verfahren hergestellt.

i) Organopolysiloxanfreie Granalie

[0029] 108 g Emulan 40/60 wurde auf eine Temperatur von 70°C bis 75°C vorgeheizt, bei welcher Temperatur beobachtet wurde, dass es schmolz. 200 g Zinkstearat mit einer Teilchengröße von etwa 2 bis 5 µm wurden in einen Haushaltsküchenmixer (Moulinex MasterChef 650) gegeben, der verwendet wurde, um einen Flexomix Granulator zu simulieren. Das Emulan 40/60 wurde über das Zinkstearat bei maximaler Mixergeschwindigkeit innerhalb eines Zeitraums von 15 bis 30 s gegossen, was in einem trockenen granulierten Pulver resultierte. Das resultierende Pulver wurde abgesiebt, um irgendwelche Teilchen, die größer als 1,4 mm im Durchmesser sind, zu entfernen.

ii) Organopolysiloxanhaltige Granalie

[0030] Granalien, die eine Organopolysiloxankomponente enthielten, wurden unter Verwendung von exakt dem gleichen Verfahren wie in i) oben beschrieben hergestellt, abgesehen von der Tatsache, dass, nachdem das Emulan 40/60 geschmolzen war, ein Hochgeschwindigkeitsdispenser verwendet wurde, um das Emulan 40/60 mit 72 g silanolendblockiertem Polydimethylsiloxan, das eine Viskosität von etwa 100 mm²/s bei 25°C hatte, für 2 min zu vermischen, wobei die resultierende Mischung zu der Zinkstearatmischung gegeben wurde.

Beispiel 2

Herstellung von zementhaltigen Materialien

[0031] Eine Mischung aus 320 g Sand, 220 g Zement und, wo erforderlich, Zinkstearatpulver oder der Granalie gemäß der vorliegenden Erfindung wurde in einen Hobart Mischer eingeführt und mit Geschwindigkeit 1 für 1 min gemischt. 150 g Wasser wurden in die Mischung über einen Zeitraum von 15 min eingeführt, während die Mischergeschwindigkeit bei Geschwindigkeit 1 gehalten wurde, und Mischen wurde für weitere 2 min fortgeführt.

Beispiel 3

[0032] Die folgenden Tests wurden an einer Kontrollprobe (die kein hydrophobierendes Mittel enthielt), zwei Vergleichsproben C1 und C2, die 0,25 Gew.-% bzw. 0,5 Gew.-% Zinkstearatpulver (Peter Graven WA) enthielten, und einer Probe gemäß der Erfindung S1, die 1 Gew.-% der Granalie enthielt (was etwa 0,5 Gew.-% Zinkstearat aus der gleichen Quelle in der Granalie entsprach) durchgeführt.

[0033] Zu der trockenen zementhaltigen Pulvermischung, die hergestellt worden war, war ausreichend Wasser gegeben worden und die resultierende wässrige Mischung für jede Probe wurde dann in eine Anzahl (typischerweise 12) vorbereitete Prüfkörperformen, die 100 × 100 × 25 mm maßen, gegossen. Die Prüfkörper wurden nach 24 h aus ihren entsprechenden Formen entfernt und unmittelbar gewogen (das Herausnahmegewicht) und man ließ sie im Labor für einen weiteren Zeitraum von zwischen 7 und 28 Tagen bei einer Temperatur zwischen 16°C bis 24°C und 40 bis 60% relative Luftfeuchtigkeit trocknen.

[0034] Die 12 Prüfkörper wurden in Gruppen von drei, A, B, C und D, aufgeteilt. Prüfkörper A wurden nach 7 Tagen gewogen und für einen Zeitraum von 2 h in Wasser in einer Tiefe von 25 mm eingetaucht, so dass die obere Oberfläche jedes Prüfkörpers trocken war, d. h. offen gegenüber der Luft. Jeder Prüfkörper wurde dann erneut gewogen und die durchschnittliche Wasseraufnahme in g ist in Tabelle 1 tabellarisch wiedergegeben. Nach 14 Tagen wurde das obige für Prüfkörper A wiederholt und ein erstes Mal mit Prüfkörpern B durchgeführt, nach 21 Tagen wurde der obige Test für A und B wiederholt und ein erstes Mal an Prüfkörpern C durchgeführt und nach 28 Tagen wurde der gleiche Test für A, B und C wiederholt und ein erstes Mal an Prüfkörpern D durchgeführt.

[0035] Es wird bemerkt werden, dass die Kontrolle, die kein Zinkstearat enthielt, eine wesentliche Wasseraufnahme aufwies und dass, wie es zu erwarten wäre, die Einführung von Zinkstearat in die Proben die Wasser-

aufnahme erheblich reduzierte. Es ist auch zu bemerken, dass die Probe gemäß der vorliegenden Erfindung etwa 0,5 Gew.-% Zinkstearat enthält und sich daher im Vergleich zu den Prüfkörpern mit 0,5% reinem Zinkstearat sehr vorteilhaft zeigt. Es wird geglaubt, dass dies auf die hydrophile Natur und deshalb erheblich leichtere Dispergierbarkeit des Additivs gemäß dieser Erfindung in Gegenwart von Wasser zurückzuführen ist.

Tabelle 1
2 Stunden Wasseraufnahme (g)

Prüfkörper	Anzahl von Tagen	Kontrolle	C 1	C 2	S 1
A	7	50,9	14,1	12,9	5,5
	14	41,1	9,5	7,7	7,6
	21	40,8	11,3	10,2	8,3
	28	42,6	9,7	9,3	8,2
B	14	42,5	13,9	8,3	7,6
	21	41,7	11,0	8,4	7,9
	28	38,5	10,4	7,9	8,3
C	21	50,8	18,4	11,1	10,6
	28	37,7	14,6	7,5	8,8
D	28	53,6	27	17,6	13,4

Beispiel 4

[0036] In dem folgenden Beispiel wurden Prüfkörper gemäß dem Verfahren, das in Beispiel 3 beschrieben ist, hergestellt und Granalien gemäß der Erfindung wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt. Die Granalien in Probe S2 waren organopolysiloxanfrei und die in Proben S3 und S4 enthielten Organopolysiloxan und Proben S3, S4 und S5 enthielten 2,5 Gew.-%, 2,5 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% der Granalien gemäß der vorliegenden Erfindung. Vergleichsproben C3 und C4, 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% der Granalien gemäß EP 0 811 584, die einen Calciumhydroxidträger, ein hydroxyterminiertes Dimethylsiloxan-Hydrophobierungsmittel und ein Bindemittel auf Fettsäurebasis enthielten, wurden auch geprüft.

[0037] Trockene Blöcke wurden gewogen (W_{trocken}) und dann für einen Zeitraum von 2 h in Wasser getaucht, wobei die obere Fläche des Blockes 5 cm tief unterhalb der Wasseroberfläche lag. Nach 2 h wurde der Block erneut gewogen (W_{nass}). Die Blöcke wurden dann getrocknet und der Prozess zwei weitere Male wiederholt. Ergebnisse in Tabelle 2 werden durch Verwendung der folgenden Gleichung erhalten, worin

$$\text{Prozent Wasseraufnahme (WPU \%)} = \frac{(W_{\text{nass}}) - (W_{\text{trocken}})}{(W_{\text{trocken}})} \times 100$$

Tabelle 2

Probentyp	Erste Benetzung (% WPU)	Zweite Benetzung (% WPU)	Dritte Benetzung (% WPU)
Kontrolle	8,6	9,8	8,6
S2	1,8	4,7	5,2
S3	4,0	2,2	1,5
S4	3,6	1	0,6
C3	7,5	2,5	2,7
C4	5,9	1,5	1,6

[0038] Es ist zu bemerken, dass die Wasseraufnahme bei den Zementproben, die die Granalien gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, erheblich verbesserte Anfangshydrophobie-Ergebnisse ergibt, die Proben gemäß der Erfindung jedoch, die sowohl Stearat als auch Silicon enthielten, die besten Ergebnisse ergaben, da geglaubt wird, dass die Stearatkomponente die anfängliche hydrophobe Aktivität bereitstellt und die Siliconkomponente die hydrophoben Eigenschaften der Testproben über ausgedehnte Zeiträume aufrechterhält, während die Wirkung von Stearat alleine in Kombination mit Wachs einen allmählichen Verlust an Hydrophobie zeigt. Es wird auch bemerkt werden, dass sowohl die anfänglichen als auch späteren hydrophoben Ergebnisse der Granalien gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber Granalien, wie in EP 0 811 584 beschrieben, verbessert sind.

Beispiel 5

[0039] Um die hydrophobe Natur der resultierenden zementhaltigen Produkte weiter zu veranschaulichen, wurde der Berührungswinkel eines 2- μ l-Wassertropfens, der auf einen Kontrollprüfkörper gegeben wurde, im Vergleich zu einem Prüfkörper, der 5 Gew.-% Granalien enthaltend hergestellt wurde, gemessen. Prüfkörper wurden durch Zugabe der erforderlichen Wassermenge zu einer trockenen Mischung des zementhaltigen Materials hergestellt. Die resultierende Mischung wurde in Plastikformen mit kreisförmigem Querschnitt mit einem mittleren Durchmesser von 65 mm und einer Tiefe von 10 mm gegeben und getrocknet.

[0040] Berührungswinkelmessungen wurden unter Verwendung einer optischen Bank, die mit einer VCA 2000 Videokamera ausgestattet war (Advanced Surface Technology Inc.), erhalten. Ein 2- μ l-Wassertropfen wurde auf die Oberfläche des trockenen Prüfkörpers gegeben, der auf der optischen Bank befestigt war, und der Berührungswinkel wurde gegen die Zeit gemessen, bis entweder der Tropfen in die Oberfläche absorbiert wurde oder durch Verdampfung verschwunden war. Im Falle des Kontrollprüfkörpers wurde beobachtet, dass sich der Berührungswinkel von 76° auf 18° in 5 s verringerte, bevor vollständige Absorption durch den Prüfkörper erfolgte, wohingegen der 2- μ l-Wassertropfen, der auf unbenetzte Prüfkörper, die Granalien gemäß der vorliegenden Erfindung enthielten, gegeben wurde, in einem konstanten Berührungswinkel von 104° für über eine Minute bis zur Verdampfung resultierte. Die Prüfkörper wurden nach Trocknen erneut benetzt, um festzustellen, ob Veränderungen des Berührungswinkels ein direktes Ergebnis von Wasserkontakt mit den Prüfkörpern waren. Es wurde festgestellt, dass sich der Berührungswinkel nach einer erneuten Benetzung auf 113° für einen Zeitraum von über einer Minute erhöht hatte, bis der Tropfen verdampfte. Es wird geglaubt, dass diese Zunahme durch die Freisetzung von Silicon in den Prüfkörper bewirkt wurde, wodurch die fortgeführte Entwicklung eines stärker wasserabweisenden Prüfkörpers durch Behandlung mit Wasser bewirkt wurde. Es ist selbstverständlich, dass je höher der Wert des Berührungswinkels, desto stärker wasserabweisend die Oberfläche.

Beispiel 6

[0041] Das folgende Beispiel wird bereitgestellt, um zu zeigen, dass die Einbringung von Granalien gemäß der vorliegenden Erfindung in einer hydrophoben Wirkung überall in einem Prüfkörper resultiert. Hydrophobe Teilchen, die in trockenes zementhaltiges Material eingemischt werden, werden nach Einführung von Wasser vor der Abbindung des zementhaltigen Materials vom Wasser weg wandern, d. h. zu einer Wasser/Luft-Grenz-

fläche. Folglich führt dies dazu, dass man eine äußere Schicht aus hydrophobem Material findet, wohingegen der Hauptkörper des abgebundenen Produkts größtenteils frei von hydrophoben Teilchen ist.

[0042] Wegen der Wachskomponente in den Granalien der vorliegenden Erfindung wird solch ein Problem nicht beobachtet, wie aus den Ergebnissen des folgenden Tests ersichtlich ist, der auf dem DIN 52 617 Standardtest basiert.

[0043] Prüfkörper, die eine Kontrollprobe und eine Probe, die 3,5 Gew.-% Granalien enthielt (S5), umfassten, wurden gemäß den Erfordernissen für DIN 52 617 Standardtest zur Bestimmung des Wasserabsorptionskoeffizienten für Baumaterialien hergestellt.

[0044] Das Ursprungsgewicht eines jeden vorher hergestellten Prüfkörpers wurde bestimmt, die Kanten der Blöcke wurden mit geschmolzenem Paraffinwachs versiegelt und der Prüfkörper wurde erneut gewogen, bevor er in eine Plastikschiene gemäß dem Testprotokoll gegeben wurde. Wasser wurde in die Schiene eingeführt, bis das Niveau etwa 1/3 der Höhe des Blockes betrug, so dass das Wasser in den Prüfkörper nur durch eine einzige Fläche des Körpers eintreten kann. Der Prüfkörper wurde erneut nach 1, 6 und 24 h gewogen.

[0045] Der folgende Test stellt den Eintritt von Wasser von der gegenüberliegenden Hauptfläche des Prüfkörpers fest, die normalerweise während des DIN 52 617 Tests trockengehalten werden würde. Exakt die gleiche Vorgehensweise wie oben beschrieben wurde an der gegenüberliegenden Fläche durchgeführt.

Tabelle 3

Probe	DIN (24 h)	Gegenüberliegende Fläche (24 h)
Kontrolle	0,45	1,02
S5	0,08	0,18

[0046] Es wird bemerkt werden, dass beide Prüfkörper an der gegenüberliegenden Fläche höhere Ergebnisse als für den Standard-DIN-Test ergaben, aber die Ergebnisse für den Prüfkörper, der Granalien enthielt, bei einem Zeitraum von 24 h wesentlich besser als bei dem Kontrollprüfkörper waren.

Patentansprüche

- Granulierter hydrophobierender Zusatzstoff, der die folgenden Komponenten enthält:
 A) 50–90 Gewichtsteile eines oder mehreren aus Palmitin-, Stearin- oder Ölsäuresalz(en) von Ammoniak, Aluminium, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Übergangsmetallen und/oder einem organischen Ester von einer oder mehreren aus Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure oder einer Mischung von diesen Salzen und Estern,
 B) 20–50 Gewichtsteile eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
 C) 0–20 Gewichtsteile eines Organopolysiloxans.
- Zusatzstoff nach Anspruch 1, wobei Komponente A) ausgewählt ist aus Ammoniumstearat, Natriumstearat, Lithiumstearat, Kaliumstearat, Magnesiumstearat, Calciumstearat, Bariumstearat, Zinkstearat, Aluminiumtristearat, Aluminiumdistearat, Aluminiummonostearat, Kupferstearat, Natriumoleat, Kaliumoleat, Calciumoleat, Zinkoleat und Butylstearat.
- Zusatzstoff nach Anspruch 2, wobei Komponente A) Zinkstearat oder Calciumstearat ist.
- Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Bindemittelmaterial bei 20–25°C eine wachsartige hochviskose oder feste Konsistenz und einen Schmelzpunkt von 25–150°C hat.
- Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Organopolysiloxan-Komponente des hydrophobierenden Zusatzstoffs eine Mehrheit von difunktionellen Siloxaneinheiten mit der allgemeinen Formel $R_2SiO_{2/2}$ aufweist, wobei jedes R unabhängig voneinander eine organische Komponente oder einen Hydroxyl- oder Halogensubstituenten bedeutet und wobei trifunktionelle oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten in einer Menge vorhanden sind, die 10% der Gesamtzahl von Siloxaneinheiten nicht übersteigt.

6. Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Organopolysiloxankomponente des hydrophobierenden Zusatzstoffs die allgemeine Formel



hat, worin jeder R-Substituent ausgewählt ist aus Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy, Aryloxy und Wasserstoff, jeder R'-Substituent Hydroxyl, Wasserstoff, eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, OR'' ist, worin R'' eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist, jedes R'' eine Organopolysiloxankette der Formel $O-[R'_2SiO]_x-SiR_3$ ist, a eine ganze Zahl ist, b, c und x gleich null oder ganze Zahlen sind, wobei die Summe von b + c nicht mehr als 5% der Summe von a + b + c + x ausmacht.

7. Zusatzstoff nach Anspruch 6, wobei jedes R' eine Methyl- oder Ethylgruppe ist und b, c und x gleich null sind.

8. Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, der 45–80 Gew.-% des Salzes (der Salze) und/oder des Esters (der Ester), 15–45 Gew.-% des Bindemittels und 5–25 Gew.-% der Organopolysiloxankomponente enthält.

9. Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Organopolysiloxan- und Bindemittelkomponenten des hydrophobierenden Zusatzstoffs zusammen 20–50 Gew.-% des Gesamtgewichts des hydrophobierenden Zusatzstoffs ausmachen.

10. Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Bindemittelkomponente zu der Organopolysiloxankomponente maximal 2 : 1 beträgt.

11. Zementhaltiges Material in Pulverform, das Zement und einen granulierten hydrophobierenden Zusatzstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche in einer Menge enthält, die ausreicht, um den Zement hydrophob zu machen.

12. Zementhaltiges Material nach Anspruch 11, wobei die Menge an granuliertem hydrophobierenden Zusatzstoff, die in den zementhaltigen Materialien gemäß der Erfindung vorhanden ist, so ist, das 0,01–5 Gew.-% der Salz-/Esterkomponente(n), bezogen auf das Gewicht von Zement, vorhanden sind.

13. Verwendung eines granulierten hydrophobierenden Zusatzstoffs nach einem der Ansprüche 1–10 bei der Hydrophobierung eines zementhaltigen Materials.

14. Verfahren, um einem zementhaltigen Material einen hydrophobierenden Charakter zu verleihen, indem ein hydrophobierender Zusatzstoff nach einem der Ansprüche 1–10 in das zementhaltige Material eingemischt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen