

(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
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128127 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 24/12 (2006.01) **C04B 28/14** (2006.01)
C04B 24/42 (2006.01) **C04B 40/00** (2006.01)
C04B 28/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052098

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2011 (14.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 003 868.7
12. April 2010 (12.04.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rel-
linghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIEDEL, Manuel**
[DE/CH]; Friedhofstrasse 14, CH-8048 Zürich (CH).
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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COMPOSITION SUITABLE FOR THE MASS MODIFICATION OF INORGANIC BUILDING MATERIALS

(54) Bezeichnung : ZUSAMMENSETZUNG GEEIGNET ZUR MASSENMODIFIZIERUNG VON MINERALISCHEN BAU-
STOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a composition suitable for the mass hydrophobisation of inorganic building materials, in particular substantially non-siliceous inorganic building materials containing alkaline and/or earth alkaline metal, comprising at least one hydrocarbon-functionalised silane of formula I, the hydrolysate and/or condensate thereof and also an amine of formula II. The invention also relates to a method for preparing said composition and to the use of the composition for mass hydrophobisation, preferably of gypsum.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, umfassend mindestens ein Kohlenwasserstoff-funktionalisiertes Silan der Formel I, dessen Hydrolysat und/oder Kondensat sowie ein Amin der Formel II, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung als auch die Verwendung der Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von vorzugsweise Gips.



WO 2011/128127 A1

Zusammensetzung geeignet zur Massenmodifizierung von mineralischen Baustoffen

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, umfassend mindestens ein Kohlenwasserstoff-funktionalisiertes Silan der Formel I, dessen Hydrolysat und/oder Kondensat sowie ein Amin der Formel II, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung als auch die Verwendung der Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von vorzugsweise Gips.

Gips wird unter vielfältigen Einsatzbedingungen als Bau- und Werkstoff eingesetzt. Der Fachmann weiß, dass Gips Calciumsulfat ist, das in verschiedenen Hydratationsstufen vorliegen kann. Bedingt durch die leichte Entwässerbarkeit (Dehydratation) des, z.B. natürlich vorkommenden oder aus industriellen Prozessen gewonnenen, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat es ein vielfältiges Anwendungsgebiet. Dehydratisiertes Gipsanhydrit oder -hemihydrat erlangt durch Zugabe von Wasser unter Bildung eines kristallinen Gefüges eine mehr oder weniger hohe Festigkeit und kann dann als Baustoff verwendet werden. Gipsprodukte wie Gipsplatten und Gipsfaserplatten werden häufig hergestellt, indem Gipsanhydrit oder -hemihydrat in Wasser vormischt wird und den entstehenden Gipsbrei (Slurry) auf großen Bandanlagen auf Karton aufbringt, mit einer zweiten Lage Karton abdeckt, in eine gewünschte Form bringt und abbinden lässt (Gips-Datenbuch, Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (Hrsg.), 2006).

In Feuchträumen oder Außenanwendungen ist der Nutzen von Gips als Baustoff allerdings begrenzt, da auch abgebundener Gips eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzt und sich bei Durchfeuchtung auflösen würde. Zum Einsatz kommen daher wasserabweisend (hydrophob) ausgerüstete Gipsplatten und -elemente. Besonders erwünscht und wirtschaftlich ist die Hydrophobierung von Gipselementen in der Masse (Massenhydrophobierung) bereits während der Produktion. Dabei ist es vorteilhaft möglich, den wässrigen Gipsbrei mit einem Zusatzmittel zu versetzen, welches dem abgebundenen Material die hydrophoben Eigenschaften verleiht. Vorteilhaft handelt es sich dabei um ein wässriges System oder ein in Wasser leicht

lösliches, bzw. dispergierbares System, welches zusammen mit dem Anmachwasser dem entwässerten Gipsanhydrit oder -hemihydrat zugegeben werden kann.

So ist aus US 2007/0028809 die gemeinsame Verwendung von monomeren Siliconaten und einer Hydroxycellulose zur hydrophobierenden Ausstattung von Gips bekannt. Die US 5110684, WO 00/47536, DE 4124892 und DE 10220659 betreffen jeweils die Verwendung von hydridisch H-substituierten Siloxanen gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren substituierten Silans zur wasserabweisenden Ausrüstung von Gips. Der bei der Verwendung solcher H-substituierten Siloxane entstehende Wasserstoff bedingt erhöhte Anforderungen an den Arbeitsschutz und die Sicherheitsvorkehrungen.

Aus EP 1112986 und US 2006/0107876 sind jeweils Verfahren zur Herstellung wasserabweisender Gipse bekannt, bei denen Silane und/oder Siloxan und mindestens ein zusätzlicher Katalysator zu einer Gipsmischung gegeben werden. So offenbart die US 2006/0107876 die Verwendung eines Glykol-funktionalisierten Siloxans in Gegenwart von Alkalihydroxiden. Die EP 1112986 betrifft die Verwendung von hydridisch substituierten Siloxanen und einem Katalysator, wie Portlandzement.

GB 2433497 offenbart hydrophobierte Gipsmischungen, die durch Zugabe des pulverförmigen Gipses zu einem hydrolysierbaren Organosilan, Wasser und einem Katalysator erhalten werden, wobei das Organosilan erst in Gegenwart des Gipses hydrolysiert wird. Dazu wird empfohlen den Katalysator erst unmittelbar vor der Zugabe des Stuckgipses zu den monomeren Organosilanen zuzugeben. Nachteil der beschriebenen Mischungen ist der VOC-Gehalt der bevorzugt eingesetzten Alkoxy-Silane. Zudem ist die Reaktivität der Alkoxy-Silane in solchen Gipsmischungen bei Zugabe von nur katalytischen Mengen an bspw. Natriumhydroxid gering und die so erreichbare wasserabweisende Wirkung ist im Allgemeinen nicht ausreichend gross, wie die offenbarten Beispiele belegen.

Die EP 0 819 663 B1 offenbart ein Gipsgemisch, in dem eine physikalische Mischung eines mit Niedrigalkyl-Gruppen substituierten Silans sowie ein mit Amino-Gruppen,

Amino-niedrigalkyl-amino-Gruppen oder Dialkylentriamin-Gruppen substituiertes Trialkoxysilan gleichmäßig dispergiert sind. Als mögliche Gewichtverhältnisse der beiden Silane wird 1:1 bis 9:1 angegeben. Die gesamte wässrige Gipsmischung ist VOC haltig und enthält noch den gesamten Hydrolysealkohol der beiden Silane. Nachteilig ist dieser VOC-Gehalt bei der industriellen Herstellung von Gipskartonplatten, da besondere Sicherheitsmaßnahmen zur Reinhaltung der Raumluft und bezüglich des Flammschutzes zu treffen sind. Zudem wird zu poröser Gips gebildet. Aus EP 0796826 sind hydrophobe Gipsmischungen bekannt, die zusätzlich zu den in EP 0819663 beschriebenen Silanmischungen noch Polysiloxane enthalten. Dabei handelt es sich um H-substituierte Polysiloxane, mit den vorstehend erläuterten Nachteilen.

Aus WO 2007/009935 schließlich ist ein Verfahren bekannt, in dem der VOC-Gehalt der hydrophobierenden Komponenten abgesenkt wird, indem ein Vorkondensat herstellt wird, bevor das entstehende Siloxan zur Gipsmischung gegeben wird. Nachteilig wiederum ist die Notwendigkeit der Zugabe eines zweiten Katalysators zur Gipsmischung. Wird auf diesen zweiten Katalysator verzichtet, ist die erreichbare wasserabweisende Wirkung nicht zuverlässig ausreichend stark gegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demnach, eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von Gips, in der Masse erlaubt, ohne dass schädliche, flüchtige Stoffe freigesetzt werden und/oder kein zusätzlicher Katalysator eingesetzt werden muss.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben in den Patentansprüchen gelöst. Insbesondere wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren nach Anspruch 8 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen sowie in der Beschreibung ausgeführt.

Überraschend konnte die Aufgabe der Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen in der Masse mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gelöst werden. Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, umfassend mindestens ein Kohlenwasserstoff-funktionalisiertes Alkoxysilan, dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und ein Amin, insbesondere ein wasserlösliches Alkylamin, dass zudem über mindestens eine Hydroxy-Gruppe, Alkylidenoxid-Gruppe oder mindestens eine zweite Amino-Gruppe verfügt oder ein wasserlösliches Bis(trialkoxysilyl)alkylenamin ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Amins zum Silan 0,2 : 5 bis 2,0 : 0,5 beträgt, bevorzugt 0,4 : 4 bis 1,5:0,75, besonders bevorzugt 0,5:3 bis 1,5:0,8; ganz besonders bevorzugt 0,75:2,8 bis 1,4:0,9.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung, insbesondere zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, bevorzugt von Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, umfassend,

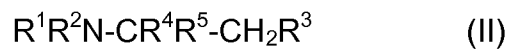
(i) mindestens ein Silan der Formel I,



wobei R^6 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, Arylalkyl-Gruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, Aryl-Gruppe mit 6, 10 oder 12 C-Atomen oder Alkenyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist; und R^7 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder Aryl-Gruppe ist; und jeweils unabhängig R^8 ein Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aus einem Hydroxy-funktionalisiertem Amin der Formel II abgeleiteter Ester ist, und y gleich 0 oder 1 ist, vorzugsweise ist y gleich 0, oder ein zumindest teilweises Hydrolysat und/oder Kondensat davon, und

(ii) ein Amin der allgemeinen Formel II, insbesondere ein wasserlösliches Amin,

bevorzugt ist das Amin der Formel II ein wasserlösliches Alkylamin, das als weitere Gruppen mindestens eine Hydroxy-Gruppe, Alkylenoxid-Gruppe oder mindestens eine zweite Amino-Gruppe aufweist oder ein wasserlösliches Bis(trialkoxysilyl)alkylenamin ist;



mit jeweils unabhängig voneinander in Formel II R^1 ein Wasserstoff oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei sowohl Mono- oder Dihydroxyalkyl-Gruppen umfasst sind; R^2 unabhängig ein Wasserstoff, Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei sowohl Mono- oder Dihydroxyalkyl-Gruppen umfasst sind oder R^2 eine -A-Alkoxysilan-Gruppierung ist, mit A ein bivalentes lineares Alkylen oder Aminoalkylen jeweils mit 1 bis 6 C-Atomen; bevorzugt ist -A-Alkoxysilan eine C-gebundene organofunktionelle Alkoxysilan-Gruppe; R^3 ist eine Hydroxy-, Polyalkylenoxid-; insbesondere Polyethylenoxid, -Polypropylenoxid, Polyether; -Methylen verbrückte Alkoxysilan-Gruppe, Amino-Gruppe, Alkylamin- oder Aminoalkyl-Gruppe, insbesondere eine ω -Aminoalkyl-Gruppe; R^4 ist ein Wasserstoff, eine Hydroxy- oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen; und R^5 ist ein Wasserstoff, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt eine Methyl-Gruppe. Wobei das Silan der Formel I, dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und das Amin der Formel II sowie die Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte sowie die Mischungen dieser erfindungsgemäß als Hydrophobierungsmittel bezeichnet werden.

Es hat sich als besonders bevorzugt erwiesen, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Gewichtsverhältnis des Amins der allgemeinen Formel II zum Silan der Formel I, insbesondere des eingesetzten Amins und Silans, 0,2: 5 bis 2,0: 0,5 aufweisen, bevorzugt sind 0,4: 4 bis 1,5:0,75, besonders bevorzugt 0,5:3 bis 1,5:0,8, ganz besonders bevorzugt 0,75:2,8 bis 1,4:0,9. Die Kombination aus Auswahl der Mischung des Amins und Silans sowie dem speziellen Gewichtsverhältnis erlaubt es, auf die Zugabe eines Katalysators in der Zusammensetzung zu verzichten und zugleich mit geringen I

und Amin der Formel II eine hervorragende Hydrophobierung im abgebundenen Baustoff, insbesondere bei abgebundenem Gips zu ermöglichen, wie es das Beispiel zeigt. So nimmt ein mit 0,5 Gew.-% (in Bezug auf den Gips) der erfindungsgemäßen Mischung aus Ethanolamin und Methyltrimethoxysilan modifizierter Gips lediglich 3,5 Gew.-% Wasser (bestimmt nach DIN EN 520) auf, während unbehandelter Gips 24,4 Gew.-% Wasser aufnimmt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Zusammensetzung bestehend aus Silan der Formel I und Amin der Formel II sowie deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und ggf. Wasser nur einen geringen VOC-Gehalt von etwas über > 200g/l aufweisen, bevorzugt unter 150 g/l, weiter bevorzugt sind unter 100g/l. Bestimmt nach ASTM D5095-91.

Als Silane der Formel I sind die folgenden bevorzugt: Methyl(trimethoxysilan), Methyl(triethoxysilan), Ethyl(trimethoxysilan), Ethyl(triethoxysilan), Propyl(trimethoxysilan), Propyl(triethoxysilan), Butyl(trimethoxysilan), Butyl(triethoxysilan), Pentyl(trimethoxysilan), Pentyl(triethoxysilan), n-Hexyl(trimethoxysilan), n-Hexyl(triethoxysilan), iso-Hexyl(trimethoxysilan), iso-Hexyl(triethoxysilan), Cyclohexyl(trimethoxysilan), Cyclohexyl(triethoxysilan), Heptyl(trimethoxysilan), Heptyl(triethoxysilan), Octyl(trimethoxysilan), Octyl(triethoxysilan), Propylmethyldimethoxysilan, Propylmethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenyl(trimethoxysilan), Phenyl(triethoxysilan) oder eine Mischung enthaltend mindestens zwei der genannten Silane der Formel I. Sowie die dem promovierten Chemiker als Fachmann geläufigen Strukturisomere, wie bspw. aber nicht abschließend: n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n- bzw. i-Butyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Butyltriethoxysilan, n- bzw. i-Octyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Octyltriethoxysilan. Davon besonders bevorzugte Silane der Formel I sind Propyl(trimethoxysilan), Propyl(triethoxysilan), iso-Butyl(trimethoxysilan), iso-Butyl(triethoxysilan), Hexyl(triethoxysilan), Octyl(triethoxysilan), iso-Octyl(triethoxysilan).

Die Silane der Formel I liegen in der Zusammensetzung umfassend mindestens ein Amin der Formel II, mindestens einen mineralischen Baustoff und Wasser in Bezug

auf die Gesamtzusammensetzung mit etwa 0,002 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt zu 0,01 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt zu 0,2 bis 3 Gew.-% vor.

Als besonders bevorzugte Amine haben sich wasserlösliche Alkylamine erwiesen, die vorzugsweise über eine Hydroxygruppe verfügen, die das Amin wasserlöslich machen und zugleich zusammen mit einem Alkoxysilan der Formel I oder einem Silanol der Formel I ein umgeestertes Silan der Formel I in der Zusammensetzung bilden. So bildet sich erfindungsgemäß aus Ethanolamin und Methyltrimethoxysilan ein ein- bis mehrfach umgeestertes Silan der Formel I. Ebenfalls bevorzugt sind Amine der Formel II, die einem wasserlöslichen Alkylamin entsprechen, dass als weitere Gruppen mindestens eine Hydroxy-Gruppe, Alkylendioxy-Gruppe oder mindestens eine zweite Amino-Gruppe aufweist oder ein wasserlösliches Bis(trialkoxysilyl)alkylenamin ist, wie $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen mit den folgenden Aminen der Formel II oder daraus gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser durch Hydrolyse- und/oder Kondensation entstandene Reaktionsprodukte sowie gegebenenfalls mit den Silanen der Formel I, wobei das Amin der Formel II ausgewählt ist aus der Gruppe der Amine: Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, ω -Amino-oligoethylenoxid mit mindestens 2 Ethylenoxid-Einheiten, bevorzugt 2 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, Bis(ethylen glykol)amin, Tris(ethylen glykol)amin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Decamethylendiamin, Undecamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, Tridecamethylendiamin, Tetradecamethylendiamin, Pentadecamethylendiamin, Hexadecamethylendiamin, Heptadecamethylendiamin, Octadecamethylendiamin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Bis(3-trialkoxysilyl)-alkylenamin, insbesondere Bis(3-trialkoxysilyl)propyl)amin; N-2-Aminoethyl-N'-(3-trialkoxysilyl)-ethyldiamin, insbesondere N-2-Aminoethyl-N'-(3-trimethoxysilyl)-ethyldiamin oder N-2-Aminoethyl-N'-(3-triethoxysilyl)-ethyldiamin.

Die Amine der Formel II liegen in der Zusammensetzung umfassend mindestens ein Silan der Formel I, mindestens einen mineralischen Baustoff und Wasser in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung mit etwa 0,002 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt

zu 0,01 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt zu 0,2 bis 3 Gew.-% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise die folgenden Kombinationen: Butyl(trimethoxysilan) und Ethanolamin, Butyl(trimethoxysilan) und Octamethyldiamin, iso-Butyl(triethoxysilan) und Ethanolamin, Methyl(trimethoxy)silan und Ethanolamin, iso-Butyl(triethoxysilan) und Diethanolamin, Propyl(trimethoxysilan) und Ethanolamin, Propyl(trimethoxysilan) und Diethanolamin, Propyl(triethoxysilan) und Ethanolamin, Propyl(triethoxysilan) und Bis(ethylenglykol)amin, iso-Butyl(triethoxysilan) und Bis(ethylenglykol)amin, Octyl(triethoxysilan) und Ethanolamin, iso-Octyl(triethoxysilan) und Diethanolamin, Propyl(triethoxysilan) und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder iso-Butyl(triethoxysilan) und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol.

Bevorzugte Amine der Formel II in der Zusammensetzung als auch zur Herstellung einer Zusammensetzung können wie nachfolgend dargestellt substituiert sein, vorzugsweise sind sie ausgewählt aus der Gruppe der Amine: mit a) $R^1 = -(CH_2)_2OH$, $R^3 = OH$, und $R^2=R^4=R^5 = \text{Wasserstoff}$; b) $R^1 = R^2 = -(CH_2)_2OH$ und $R^3 = OH$ und $R^4=R^5 = \text{Wasserstoff}$, c) $R^1 = R^2 = \text{Wasserstoff}$ und $R^3 = -O-((CH_2)_2-O)_nH$ mit $n =$ eine ganze Zahl zwischen 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 50, 1 bis 20, $R^4=R^5 = H$; d) $R^1 = -C(OH)H-C(OH)H_2$, $R^2 = \text{Wasserstoff}$, $R^4 = R^3 = -OH$, $R^5 = H$ e) $R^1 = R^2 = -C(OH)H-C(OH)H_2$, $R^3, R^4 = -OH$, $R^5 = \text{Wasserstoff}$, f) $R^1 = R^2 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = -(CH_2)_mNH_2$, mit $m =$ ganze Zahl ausgewählt aus 2 bis 18, insbesondere 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 15, besonders bevorzugt 6 bis 12; g) $R^1 = R^2 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = -OH$, $R^4 = -CH_2OH$, $R^5 = -CH_3$; h) $R^1 = \text{Wasserstoff}$, R^2 als A-Alkoxysilan-Gruppierung $-(CH_2)_3-Si(R^7)_x(OR^8)_{3-x}$, $R^3 = \text{Methylen verbrückte Alkoxysilan-Gruppe wie } -(CH_2)-Si(R^7)_x(OR^8)_{3-x}$, mit $R^7 =$ lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, $R^8 = \text{Wasserstoff}$, lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, $x = 0$ oder 1, und $R^4, R^5 = \text{Wasserstoff}$ für ein Bis(3-(trialkoxysilyl)propyl)amin; i) $R^1 = \text{Wasserstoff}$, R^2 als A-Alkoxysilan-Gruppierung, $R^4, R^5 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = -NH_2$ Amino-Gruppe, wie $-NH_2$, R^2 als Alkoxysilan-Gruppierung mit A = bivalentes Aminoalkylen, wie $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$ in einer A-Alkoxysilan-Gruppierung $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(R^7)_x(OR^8)_{3-x}$ mit $R^7 =$ lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1

bis 4 C-Atomen, R^8 = Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, $x = 0$ oder 1, bevorzugt ist $x = 0$, R^4, R^5 = Wasserstoff, wie vorzugsweise N-2-Aminoethyl-N'-(3-(trialkoxysilyl)propyl)-ethylendiamin j) ($R^3 = OH$, und $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 =$ Wasserstoff).

Bevorzugte mineralische Baustoffe umfassen, insbesondere mineralische Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltende im Wesentlichen nicht-silikatische Baustoffe. Besonders bevorzugt ist der Baustoff ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonat, unabhängig voneinander als Anhydrit, als Hydrat, eine Modifikation dieser oder Mischungen davon, bevorzugt ein Erdalkalimetallsulfat, Alkalimetallsulfat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetallcarbonat oder eine Mischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen, besonders bevorzugt $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, mit $x = 0, 0,5$ oder 2; $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; bevorzugt ist Calciumsulfat in verschiedenen Hydratationsformen, insbesondere Calcium-Dihydrat, Calcium-Hemihydrat, Calciumsulfat-anhydrit; Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat jeweils in Form der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Mineralien sowie wasserfrei oder wasserhaltig oder deren Modifikationen. Ebenfalls bevorzugte Baustoffe in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind die Mineralklasse der wasserhaltigen Sulfate und oder der wasserfreien Carbonate, die insbesondere im Wesentlichen frei von Silicaten sind.

Als besonders geeignet haben sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassend als Hydrophobierungsmittel ein Silan der Formel I und ein Amin der Formel II oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte zur Massenhydrophobierung von Mineralien und Baustoffen erwiesen, die auf Mineralien der Mineralklasse der wasserhaltigen Sulfate ohne fremde Anionen, der wasserfreien Sulfate ohne fremde Anionen, der wasserfreien Carbonate ohne fremde Anionen als auch der wasserhaltigen Carbonate ohne fremde Anionen basieren. Unter Alkalimetallen werden vorliegend die Erdalkali- als auch die Alkalimetalle verstanden, wie Na, K, Li, Ca, Mg, etc. Besonders bevorzugt sind die mineralischen Sulfate und/oder Carbonate der Alkalimetalle, wie die der Erdalkali- und Alkali-Gruppe, wie vorzugsweise Gips, Gipsanhydrit, Gipshemihydrat, Calciumsulfat in verschiedenen

Hydratationsstufen, wie auch aus der Calcit-Gruppe, wie insbesondere Calcit (Kalkit oder Kalkspat), Magnesit (MgCO_3), sowie vorzugsweise die folgenden Carbonate wie Calciumcarbonat (Kalkstein, Kreide, Kesselstein, Marmor, insbesondere Marmor aus den Mineralien Calcit, Dolomit und/oder Aragonit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), und/oder Calcium-Magnesium-Carbonat (Dolomit) oder auch Magnesiumcarbonat (Magnesit), Bariumcarbonat (Witherit), Kaliumcarbonat (Pottasche), Natriumcarbonat (Soda), der wasserhaltigen Carbonate; und/oder Mischungen der vorgenannten Mineralien.

Unter dem Begriff Gips wird erfindungsgemäß ein Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verstanden, wobei zugleich das natürlich vorkommende Mineral als auch die künstlich hergestellten Gipse erfasst werden sowie das Dihydrat, das sich aus der Hydratation von Calciumsulfat-Hemihydrat oder dem Anhydrit bildet. Typische Gipse sind bekannt als Stuckgips, Putzgips, Maschinenputzgips, Haftputzgips oder Fertigputzgips. Unter dem Begriff Calciumsulfat wird Calciumsulfat in allen Hydratationsstufen verstanden, wie Calciumsulfat-dihydrat, Calciumsulfat-Hemihydrat, Calciumsulfat-anhydrit sowie Mischungen dieser.

Die erfindungsgemäßen Baustoff enthaltenden und ausgehärteten Zusammensetzungen zeigen bereits bei geringer Dosierung des Hydrophobierungsmittels überraschend eine hervorragend wasserabweisende Wirkung, selbst bei einer Lagerung in Wasser. So enthalten die Zusammensetzungen mindestens einen mineralischen Baustoff, Wasser und sowie als Hydrophobierungsmittel das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, wobei der Gehalt dieser Zusammensetzung an Hydrophobierungsmittel 0,002 bis 10 Gew.-% beträgt, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-%, weiter bevorzugt sind 0,2 bis 1,0 Gew.-%, ad 100 Gew.-% Baustoff und Wasser.

Gleichfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung die vorstehend erläuterten Hydrophobierungsmittel umfasst, sowie gegebenenfalls Wasser. Zudem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung,

wobei die Zusammensetzung die vorstehend erläuterten Hydrophobierungsmittel und mindestens einen mineralischen Baustoff umfasst, sowie gegebenenfalls Wasser. Weiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer, gegebenenfalls geformten, und ausgehärteten Zusammensetzung mit Hydrophobierungsmitteln und mineralischem Baustoff.

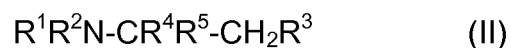
Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, insbesondere zur Massenhdrophobierung von mindestens einem mineralischen Baustoff, vorzugsweise von mineralischen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, sowie einer Zusammensetzung erhältlich nach diesem Verfahren, umfasst das Herstellen einer Mischung, umfassend

(i) mindestens ein Silan der Formel I,



wobei in der Formel I R^6 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, Arylalkyl-Gruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, Aryl-Gruppe mit 6, 10 oder 12 C-Atomen oder Alkenyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen; R^7 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder Aryl-Gruppe ist; und jeweils unabhängig R^8 ein Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aus einem Hydroxy-funktionalisierten Amin der Formel II abgeleiteter Ester ist, und y gleich 0 oder 1 ist, vorzugsweise ist y gleich 0, oder ein zumindest teilweises Hydrolysat und/oder Kondensat davon, und

(ii) ein Amin der allgemeinen Formel II, insbesondere ein wasserlösliches Amin der Formel II,



mit jeweils unabhängig voneinander R^1 ein Wasserstoff oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen, wobei die Hydroxyalkyl-Gruppe Mono- oder Dihydroxyalkyl-gruppen umfasst; R^2 ein Wasserstoff, Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen, wobei die Hydroxyalkyl-Gruppe Mono- oder

Dihydroxyalkyl-gruppen umfasst; oder R^2 eine -A-Alkoxysilan-Gruppierung, mit A ein bivalentes lineares Alkylen oder Aminoalkylen jeweils mit 1 bis 6 C-Atomen; wie vorstehend definiert; R^3 eine Hydroxy-, Polyalkylenoxid-Gruppe, bevorzugt eine Polyethylenoxid-, -Polypropylenoxid oder Polyether-Gruppe; eine -Methylen verbrückte Alkoxysilan-Gruppe, Amin-, Alkylamin- oder Aminoalkyl-Gruppe, insbesondere als ω -Aminoalkyl-Gruppe; R^4 ein Wasserstoff, Hydroxy- oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen, wobei die Hydroxyalkyl-Gruppe Mono- oder Dihydroxyalkyl-Gruppen umfasst; R^5 ein Wasserstoff, Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt Methyl ist.

Bevorzugt werden in dem Verfahren das Amin der allgemeinen Formel II und das Silan der Formel I in einem Gewichtsverhältnis von 0,2 bis 5 bis 2,0 : 0,5 eingesetzt, besonders bevorzugt wird ein Gewichtsverhältnis von 0,4 : 4 bis 1,5:0,75, weiter bevorzugt 0,5:3 bis 1,5:0,8, ganz besonders bevorzugt 0,75:2,8 bis 1,4:0,9 eingesetzt oder eingestellt.

Als bevorzugte Silane werden die vorstehend erläuterten Silane der allgemeinen Formel I oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte in dem Verfahren eingesetzt. Und als Amine werden vorzugsweise die Amine der Formel II eingesetzt, die einem wasserlöslichen Alkylamin entsprechen und, das als mindestens eine weitere Gruppe mindestens eine Hydroxy-Gruppe, Alkylenoxid-Gruppen oder mindestens eine zweite Amino-Gruppe aufweist oder ein wasserlösliches Bis(trialkoxysilyl)alkylenamin ist. Ansonsten wird auf die vorstehend eingehend erläuterten Amine verwiesen, die zur Herstellung der Zusammensetzung eingesetzt werden, wie die Alkoholamine und Polymethylenendamine etc.

Zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung einer Zusammensetzung wird das Silan der Formel I und das Amin der Formel II oder eine Mischung dieser mit mindestens einem mineralischen Baustoff, insbesondere mit einem Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser gemischt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen (i) das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte gemischt mit (ii) einer Mischung enthaltend mindestens einen mineralischen Baustoff, insbesondere einen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff, und Wasser. Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird (i) das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und Wasser gemischt mit (ii) einer Mischung enthaltend mindestens einen mineralischen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff und Wasser. Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird (i) das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und Wasser gemischt mit (ii) einer Mischung enthaltend mindestens einen mineralischen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff.

Die Menge an Hydrophobierungsmittel, Baustoff und Wasser wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren so eingestellt, dass die Zusammensetzung umfassend mindestens einen mineralischen Baustoff, Wasser und sowie als Hydrophobierungsmittel das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, einen Gehalt an Hydrophobierungsmittel in dieser Zusammensetzung von 0,002 bis 10 Gew.-% aufweist, insbesondere wird der Gehalt an Hydrophobierungsmittel auf 0,01 bis 5 Gew.-% eingestellt, bevorzugt auf 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise auf 0,2 bis 3,0 Gew.-%, weiter bevorzugt auf 0,2 bis 1,0 Gew.-%, und ad 100 Gew.-% mit Baustoff und Wasser, wobei das Verhältnis von Baustoff zu Wasser vorzugsweise auf 4: 1 bis 1:4 eingestellt wird, insbesondere für Gips, bevorzugt für Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat auf etwa 1:2.

Als mineralische Baustoffe, vorzugsweise als mineralische Alkalimetall enthaltender Baustoff kommt ein Gips, Gipsanhydrit, Gipshemihydrat, Kalzit, Kalkspat, Magnesit, Kalkstein, Kreide, Kesselstein, Marmor, Dolomit, Aragonit, Magnesit, Witherit,

Pottasche, Soda, jeweils wasserfrei oder wasserenthaltend und/oder eine Mischung enthaltend die vorgenannten Mineralien in Betracht, insbesondere natürlich vorkommend oder synthetisch hergestellt sowie alle vorstehend genannten Baustoffe. In dem Verfahren gemäß der Erfindung wird das Verhältnis von Baustoff zu Wasser auf 4: 1 bis 1:4 eingestellt, insbesondere für Gips, bevorzugt für Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat auf etwa 1:2.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben, wobei insbesondere die Wasser enthaltende Zusammensetzung, (i) gegebenenfalls geformt wird, und (ii) ausgehärtet wird. Je nach Bedarf kann nach der Formgebung überstehendes Wasser abdekantiert werden oder durch andere Maßnahmen, wie Filtrieren abgetrennt werden. Dem Fachmann ist klar, dass das Aushärten durch einen aktiven Trocknungsprozess als auch bei Umgebungsbedingungen erfolgen kann. Durch diesen Verfahrensschritt wird eine in der Masse hydrophobierte Zusammensetzung erhalten, umfassend ein Silan der Formel I und ein Amin der Formel II, deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte bzw. Reaktionsprodukte.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, in dem (i) mindestens ein Silan der Formel I und ein Amin der Formel II im Gewichtsverhältnis 0,2 : 5,0 bis 2,0 bis 0,5 gemischt werden, (ii) Gipsanhydrit oder -hemihydrat wird mit Wasser gemischt; insbesondere im Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:1, besser um 2:1; (iii) zu der Mischung aus (ii) wird die Mischung aus (i) zugegeben und vorzugsweise homogenisiert, nachfolgend wird (iv) gegebenenfalls die in (iii) hergestellte Mischung in eine Form überführt oder auf ein Band, das ein Filterband sein kann, überführt, und (v) ausgehärtet. Im Schritt (iv) kann auch ein Aufbringen auf Karton vorgesehen werden.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens eine weitere der folgenden Komponenten aus der Reihe Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Lackhilfsstoffe oder andere Hilfsstoffe zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von mineralischen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, bevorzugt von Alkalimetallsulfat, Alkalimetallcarbonat, die Alkali- und Erdalkalimetalle umfassen und unabhängig voneinander als Anhydrat, als Hydrat, als Modifikationen dieser oder als Mischung vorliegen, zur Behandlung, Modifizierung, Herstellung von Beschichtungen, Formulierungen, Substraten, Artikeln, zur Massenhydrophobierung von Elementen aus Baustoffen, organischer oder anorganischer Materialien oder Kompositmaterialien oder zur Beschichtung von Substraten, zur Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen oder porösen Substraten, Metallen, Kunststoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Zusammensetzung umfassend das Silan der Formel I, das Amin der Formel II sowie deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, die einer wässrigen Zubereitung eines mineralischen Baustoffs zugesetzt wird oder der mineralische Baustoff wird einer wässrigen Zubereitung dieser Zusammensetzung zugesetzt und gegebenenfalls die Herstellung von Artikeln, wie Gipskartonplatten oder Gipselementen. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Kit umfassend jeweils voneinander getrennt a) ein Silan der Formel I als auch b) ein Amin der Formel II und gegebenenfalls davon getrennt c) ein mineralischer Baustoff, insbesondere einen mineralischen Alkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff.

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

Beispiel 1:

Herstellung Zusammensetzung mit Hydrophobierungsmittel Silan/Amin-Mischung

In ein sauberes, trockenes Glasgefäß wird Methyltrimethoxysilan (MTMS) in einem Verhältnis von 1: 1 mit Ethanolamin versetzt. Die Mischung wird für einige Minuten gerührt und anschließend verwendet.

Beispiel 2:

Herstellung Zusammensetzung mit Hydrophobierungsmittel Silan/Amin-Mischung

Es wurde eine weitere Mischung gemäß Beispiel 1 angesetzt und die Bildung von Silanesterprodukten der Formel I aus dem eingesetzten Alkoxysilan und dem eingesetzten Ethanolamin nachgewiesen. Die Zusammensetzung einer 1:1 (Gewichtsteile, entspricht 1:2,2 molare Anteile) Mischung MTMS und Ethanolamin bei 25 °C unter Luftatmosphäre, wurde mittels GC-Chromatographie untersucht (Agilent GC 5890, Flammenionisations-Detektion, Temperaturprogramm: 40° C - 7min – 10° C/min – 260 °C - 10 min, Injektion: 1µl, Kapillarsäule: 30 m HP-5).

	MeOH	MTMS	Ethanol-amin	1 x umge-estertes MTMS	2 x umge-estertes MTMS	3 x umge-estertes MTMS
Minuten nach Mischung	25,4 %	11,7 %	24 %	24,2 %	13,1 %	0 %
1 d nach Mischung	21,7 %	10,9 %	25,1 %	23,8 %	15,7 %	0,8 %
21 d nach Mischung	19,9 %	9,9 %	24 %	22,9 %	17,3 %	3,8 %

Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung zeigt die zunehmende Umwandlung von MTMS in die Umesterungsprodukte und die Einstellung des chemischen Gleichgewichts unter diesen Bedingungen. Zunächst entstehen 1-fach umgeesterte Produkte, die sich allmählich in mehrfach umgeesterte Produkte umwandeln.

Beispiel 3:

Herstellung Zusammensetzung mit Hydrophobierungsmittel, Baustoff und Wasser -
Herstellung der Gipsprobekörper

3.1 Referenz:

Unmodifizierter, im Handel erhältlicher Gips (bspw. der Firma Knauf) wird in einem Behälter mit Wasser versetzt. Dabei entspricht das Massenverhältnis von Wasser: Gips gleich 0,5. Diese Mischung kann für 4 Tage aushärten.

3.2 Erfindungsgemäß:

Unmodifizierter, im Handel erhältlicher Gips (bspw. der Firma Knauf) wird in einem Behälter mit Wasser versetzt. Dabei entspricht das Massenverhältnis von Wasser zu Gips gleich 0,5. In diese Mischung wird die unter Beispiel 1 hergestellte Mischung gegeben und durch Rühren homogenisiert. Anschließend kann die Zusammensetzung für 4 Tage aushärten.

3.3 Ausprüfung der Gips-Probekörper:

Die Unterwasserlagerung erfolgt gemäß den Vorgaben der DIN EN 520. Es wird die Gewichtszunahme der Prüfkörper gemessen. Die Gewichtszunahme soll kleiner 5 Gew.-% sein. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Ausprüfung.

Prüfkörper	Zugabemenge (bez. auf Gips)	Gewichtszunahme nach Unterwasserlagerung (DIN EN 530)
3.1 unbehandelt	-	24,4 Gew.-%
3.2 erfindungsgemäß	0,5 Gew.-%	3,5 Gew.-%
3.2 erfindungsgemäß	1,0 Gew.-%	2,1 Gew.-%

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung umfassend

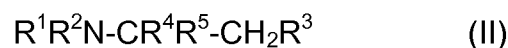
(i) mindestens ein Silan der Formel I,



wobei in der Formel I

- R⁶ eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, Arylalkyl-Gruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, Aryl-Gruppe mit 6, 10 oder 12 C-Atomen oder Alkenyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen;
- R⁷ eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder Aryl-Gruppe ist; und
- jeweils unabhängig R⁸ ein Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aus einem Hydroxy-funktionalisierten Amin der Formel II abgeleiteter Ester ist, und y gleich 0 oder 1 ist, oder ein zumindest teilweises Hydrolysat und/oder Kondensat davon, und

(ii) ein Amin der allgemeinen Formel II



mit jeweils unabhängig voneinander

- R¹ ein Wasserstoff oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- R² ein Wasserstoff, Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine -A-Alkoxysilan-Gruppierung, mit A ein bivalentes lineares Alkylen oder Aminoalkylen jeweils mit 1 bis 6 C-Atomen;
- R³ eine Hydroxy-, Polyalkylenoxid-, -Methylen verbrückte Alkoxysilan-Gruppe, Amin-, Alkylamin- oder Aminoalkyl-Gruppe,
- R⁴ ein Wasserstoff, Hydroxy- oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- R⁵ ein Wasserstoff, Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gewichtsverhältnis des Amins der allgemeinen Formel II zum Silan der Formel I 0,2: 5 bis 2,0: 0,5 beträgt, bevorzugt 0,4: 4 bis 1,5:0,75, besonders bevorzugt 0,5:3 bis 1,5:0,8, ganz besonders bevorzugt 0,75:2,8 bis 1,4:0,9.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Silan der Formel I Methyl(trimethoxysilan), Methyl(triethoxysilan), Ethyl(trimethoxysilan), Ethyl(triethoxysilan), Propyl(trimethoxysilan), Propyl(triethoxysilan), n-Butyl(trimethoxysilan), n-Butyl(triethoxysilan), iso-Butyl(trimethoxysilan), iso-Butyl(triethoxysilan), Pentyl(trimethoxysilan), Pentyl(triethoxysilan), n-Hexyl(trimethoxysilan), n-Hexyl(triethoxysilan), iso-Hexyl(trimethoxysilan), iso-Hexyl(triethoxysilan), Cyclohexyl(trimethoxysilan), Cyclohexyl(triethoxysilan), Heptyl(trimethoxysilan), Heptyl(triethoxysilan), Octyl(trimethoxysilan), Octyl(triethoxysilan), Propylmethyldimethoxysilan, Propylmethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenyl(trimethoxysilan), Phenyl(triethoxysilan) oder eine Mischung enthaltend mindestens zwei der genannten Silane der Formel I ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Amin der Formel II ein wasserlösliches Alkylamin ist, das mindestens eine Hydroxy-Gruppe, Alkylenoxid-Gruppen oder mindestens eine zweite Amino-Gruppe aufweist oder ein wasserlösliches Bis(trialkoxysilyl)alkylenamin ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Amin der Formel II ausgewählt ist aus der Gruppe der Amine:
Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, ω -Amino-oligoethylenoxid mit mindestens 2 Ethylenoxid-Einheiten, Bis(ethylenglykol)amin, Tris(ethylenglykol)amin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin,

Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, Tridecamethyldiamin, Tetradecamethyldiamin, Pentadecamethyldiamin, Hexadecamethyldiamin, Heptadecamethyldiamin, Octadecamethylkendi-amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Bis(3-trialkoxysilyl)alkylenamin, insbesondere Bis(3-trialkoxysilyl)propyl)amin; N-2-Aminoethyl-N'-(3-tri-alkoxysilyl)-ethyldiamin, insbesondere N-2-Aminoethyl-N'-(3-trimethoxysilyl)-ethyldiamin oder N-2-Aminoethyl-N'-(3-triethoxysilyl)-ethyldiamin.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie mineralische Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltende im Wesentlichen nicht-silikatische Baustoffe umfasst, insbesondere ist der Baustoff ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonat, unabhängig voneinander als Anhydrat, als Hydrat, eine Modifikation dieser oder Mischungen davon, bevorzugt ein Erdalkali-metallsulfat, Alkalimetallsulfat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetallcarbonat oder eine Mischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen, besonders bevorzugt CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 0, 0,5$ oder 2 ; CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , bevorzugt ist Calciumsulfat in verschiedenen Hydratationsformen, insbesondere Calcium-Dihydrat, Calcium-Hemihydrat, Calciumsulfat-anhydrit; Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat jeweils in Form der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Mineralien sowie wasserfrei oder wasserhaltig oder deren Modifikationen.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen mineralischen Baustoff, Wasser und sowie als Hydrophobierungsmittel das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte umfasst, wobei der Gehalt dieser Zusammensetzung an Hydrophobierungsmittel 0,002 bis 10 Gew.-% beträgt, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,5 Gew.-%,

besonders vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-%, weiter bevorzugt sind 0,2 bis 1,0 Gew.-%, mit Baustoff und Wasser ad 100 Gew.-%.

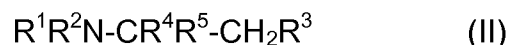
8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, indem eine Mischung umfassend
- (i) mindestens ein Silan der Formel I,



wobei in der Formel I

- R^6 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, Arylalkyl-Gruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, Aryl-Gruppe mit 6, 10 oder 12 C-Atomen oder Alkenyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen;
- R^7 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder Aryl-Gruppe ist; und
- jeweils unabhängig R^8 ein Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aus einem Hydroxy-funktionalisierten Amin der Formel II abgeleiteter Ester ist, und y gleich 0 oder 1 ist, vorzugsweise ist y gleich 0, oder ein zumindest teilweises Hydrolysat und/oder Kondensat davon, und

- (ii) ein Amin der allgemeinen Formel II



mit jeweils unabhängig voneinander

- R^1 ein Wasserstoff oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- R^2 ein Wasserstoff, Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 oder eine -A-Alkoxysilan-Gruppierung, mit A ein bifunktionelles lineares Alkylen oder Aminoalkylen jeweils mit 1 bis 6 C-Atomen;
- R^3 eine Hydroxy-, Polyalkylenoxid-Gruppe, -Methylen verbrückte Alkoxysilan-Gruppe, Amin-, Alkylamin- oder Aminoalkyl-Gruppe,

- R^4 ein Wasserstoff, Hydroxy- oder Hydroxyalkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
 - R^5 ein Wasserstoff, Alkyl-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, hergestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Amins der allgemeinen Formel II zum Silan der Formel I 0,2: 5 bis 2,0: 0,5 beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan der Formel I Methyl(trimethoxysilan), Methyl(triethoxysilan), Ethyl(trimethoxysilan), Ethyl(triethoxysilan), Propyl(trimethoxysilan), Propyl(triethoxysilan), n-Butyl(trimethoxysilan), n-Butyl(triethoxysilan), iso-Butyl(trimethoxysilan), iso-Butyl(triethoxysilan), Pentyl(trimethoxysilan), Pentyl(triethoxysilan), n-Hexyl(trimethoxysilan), n-Hexyl(triethoxysilan), iso-Hexyl(trimethoxysilan), iso-Hexyl(triethoxysilan), Cyclohexyl(trimethoxysilan), Cyclohexyl(triethoxysilan), Heptyl(trimethoxysilan), Heptyl(triethoxysilan), Octyl(trimethoxysilan), Octyl(triethoxysilan), Propylmethyldimethoxysilan, Propylmethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenyl(trimethoxysilan), Phenyl(triethoxysilan) oder eine Mischung enthaltend mindestens zwei der genannten Silane der Formel I ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin der Formel II mindestens eines der folgenden Amine umfasst Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, ω -Amino-oligoethylenoxid mit mindestens 2 Ethylenoxid-Einheiten, Bis(ethylenglykol)amin, Tris(ethylenglykol)amin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, Tridecamethyldiamin, Tetradecamethyldiamin, Pentadecamethyldiamin, Hexadecamethyldiamin, Heptadecamethyldiamin, Octadecamethyldiamin, 2-Amino-2-

methyl-1,3-propandiol, Bis(3-trialkoxysilyl)alkylenamin, insbesondere Bis(3-trialkoxysilyl)propyl)amin; N-2-Aminoethyl-N'-(3-trialkoxysilyl)-ethylendiamin, insbesondere N-2-Aminoethyl-N'-(3-trimethoxysilyl)-ethylendiamin oder N-2-Aminoethyl-N'-(3-triethoxysilyl)-ethylendiamin.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen das Silan der Formel I und das Amin der Formel II oder eine Mischung dieser mit mindestens einem mineralischen Baustoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser gemischt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (i) das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und gegebenenfalls Wasser mit
 - (ii) einer Mischung enthaltend mindestens einen mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff und Wasser gemischt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung umfassend mindestens einen mineralischen Baustoff, Wasser und sowie als Hydrophobierungsmittel das Silan der Formel I und das Amin der Formel II, eine Mischung dieser oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte hergestellt wird, wobei der Gehalt dieser Zusammensetzung an Hydrophobierungsmittel auf 0,002 bis 10 Gew.-% eingestellt wird, insbesondere auf 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt auf 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise auf 0,2 bis 3,0 Gew.-%, weiter bevorzugt auf 0,2 bis 1,0 Gew.-%, ad 100 Gew.-% mit Baustoff und Wasser.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der mineralische Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltende Baustoff ein Gips, Gipsanhydrit, Gipshemihydrat, Kalzit, Kalkspat, Magnesit, Kalkstein, Kreide, Kesselstein, Marmor, Dolomit, Aragonit, Magnesit, Witherit, Pottasche, Soda, jeweils wasserfrei oder wasserenthaltend und/oder eine Mischung enthaltend die vorgenannten Mineralien ist, insbesondere natürlich vorkommend oder synthetisch hergestellt, insbesondere ist der Baustoff ein Gipsanhydrit, Gipshemihydrat.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Baustoff zu Wasser auf 4: 1 bis 1:4 eingestellt wird, insbesondere für Gips, Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat auf etwa 1:2.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass (i) gegebenenfalls geformt und (ii) ausgehärtet wird.
18. Zusammensetzung erhältlich nach einem der Ansprüche 8 bis 17.
19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, bevorzugt von Alkalimetallsulfat, Alkalimetallcarbonat, die die Alkali- und Erdalkalimetalle umfassen und unabhängig voneinander als Anhydrit, als Hydrat, als Modifikationen dieser oder als Mischung vorliegen; zur Massenhydrophobierung von Elementen aus Baustoffen, zur Behandlung, Modifizierung, Herstellung von Beschichtungen, Formulierungen, Substraten, Artikeln, organischer oder anorganischer Materialien oder Kompositmaterialien oder zur Beschichtung von Substraten, zur Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und

farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen oder porösen Substraten,
Metallen, Kunststoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B24/12 C04B24/42 C04B28/10 C04B28/14 C04B40/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

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 practical, 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 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12 March 2009 (2009-03-12)	1-19
Y	pages 40-41; claims 1,74; examples 3-41	1-19
X	CN 101 269 932 A (BEIJING DONGFANGJIAN YU INST OF [CN])	1,8,18,19
Y	24 September 2008 (2008-09-24)	1-19
X	US 5 556 915 A (SUZUKI TAKEHIRO [JP] ET AL) 17 September 1996 (1996-09-17)	1-19
Y	column 4, lines 45-51; examples 1-8; table 1	1-19
	columns 2-3	
	----- -/-	

☒ 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 document 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

20 April 2011

Date of mailing of the international search report

29/04/2011

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

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052098

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, 1 October 1990 (1990-10-01), XP000190686, ISSN: 0009-2258 the whole document -----	1,7,18, 19
X	US 2004/113117 A1 (MATSUMURA KAZUYUKI [JP] ET AL) 17 June 2004 (2004-06-17)	1,8,18, 19
Y	paragraphs [0053] - [0065]; example 1 paragraphs [0150] - [0152] -----	1-19
X	WO 95/16752 A1 (UNIV VICTORIA [AU]; NGUYEN THANG [AU]) 22 June 1995 (1995-06-22)	1,8,18, 19
Y	claims 1,7,12 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009030538 A1	12-03-2009	CN 101376710 A DE 102008007261 A1 EP 2183321 A1 JP 2010537016 T KR 20100066465 A	04-03-2009 05-03-2009 12-05-2010 02-12-2010 17-06-2010
-----	-----	-----	-----
CN 101269932 A	24-09-2008	NONE	
-----	-----	-----	-----
US 5556915 A	17-09-1996	NONE	
-----	-----	-----	-----
US 2004113117 A1	17-06-2004	EP 1362904 A1 WO 02068558 A1 NZ 526794 A	19-11-2003 06-09-2002 30-11-2007
-----	-----	-----	-----
WO 9516752 A1	22-06-1995	NONE	
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052098

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C04B24/12 C04B24/42 C04B28/10 C04B28/14 C04B40/00
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12. März 2009 (2009-03-12)	1-19
Y	Seiten 40-41; Ansprüche 1,74; Beispiele 3-41	1-19

X	CN 101 269 932 A (BEIJING DONGFANGJIAN YU INST OF [CN])	1,8,18,19
	24. September 2008 (2008-09-24)	
Y	Beispiele 1-6	1-19

X	US 5 556 915 A (SUZUKI TAKEHIRO [JP] ET AL) 17. September 1996 (1996-09-17)	1-19
Y	Spalte 4, Zeilen 45-51; Beispiele 1-8; Tabelle 1	1-19
	Spalten 2-3	

	-/-	

☒ 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" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2011

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

Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052098

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, 1. Oktober 1990 (1990-10-01), XP000190686, ISSN: 0009-2258 das ganze Dokument -----	1,7,18, 19
X	US 2004/113117 A1 (MATSUMURA KAZUYUKI [JP] ET AL) 17. Juni 2004 (2004-06-17)	1,8,18, 19
Y	Absätze [0053] - [0065]; Beispiel 1 Absätze [0150] - [0152] -----	1-19
X	WO 95/16752 A1 (UNIV VICTORIA [AU]; NGUYEN THANG [AU]) 22. Juni 1995 (1995-06-22)	1,8,18, 19
Y	Ansprüche 1,7,12 -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052098

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009030538 A1	12-03-2009	CN 101376710 A	04-03-2009
		DE 102008007261 A1	05-03-2009
		EP 2183321 A1	12-05-2010
		JP 2010537016 T	02-12-2010
		KR 20100066465 A	17-06-2010

CN 101269932 A	24-09-2008	KEINE	

US 5556915 A	17-09-1996	KEINE	

US 2004113117 A1	17-06-2004	EP 1362904 A1	19-11-2003
		WO 02068558 A1	06-09-2002
		NZ 526794 A	30-11-2007

WO 9516752 A1	22-06-1995	KEINE	
