



(10) **DE 10 2010 003 579 A1** 2011.10.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 003 579.3**

(22) Anmeldetag: **01.04.2010**

(43) Offenlegungstag: **06.10.2011**

(51) Int Cl.: **C09D 183/04** (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

B08B 17/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128, Essen, DE

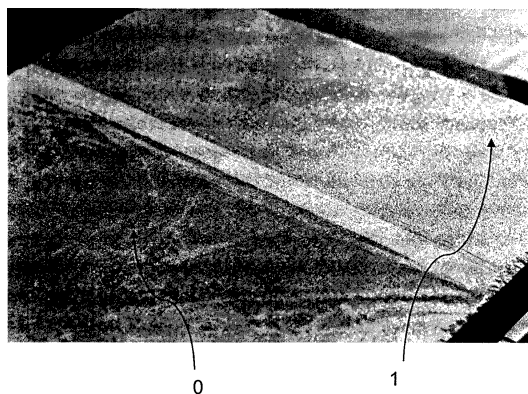
(72) Erfinder:

**Friedel, Manuel, Dr., Zürich, CH; Ljesic,
Spomenko, 79618, Rheinfelden, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Formulierung geeignet zur Verwendung als Antigrffiti-Beschichtung mit verbesserten Benetzungseigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die zur Herstellung von Antigrffiti Beschichtungen geeignet ist, enthaltend im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane und mindestens ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer als Benetzungsmittel und Wasser sowie Verfahren zu ihrer Herstellung als auch deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen verbesserte Filmbildungseigenschaften auf, die sich darin zeigen, dass bei der Applikation, beispielsweise auf porösen, mineralischen Untergründen, zusammenhängende Filme ohne Tröpfchenbildung erzeugt werden können.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die zur Herstellung von Antigrffiti-Beschichtungen geeignet ist, enthaltend im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane und mindestens ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer als Benetzungsmittel und Wasser sowie Verfahren zu ihrer Herstellung als auch deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen verbesserte Filmbildungseigenschaften auf, die sich darin zeigen, dass bei der Applikation, beispielsweise – aber nicht ausschließlich – auf porösen, mineralischen Untergründen, zusammenhängende Filme ohne Tröpfchenbildung erzeugt werden können, um nur einer der besonders bevorzugten Anwendungsmöglichkeiten zu benennen.

[0002] Generell ist die Verwendung von wasserbasierten, oligomeren Organosiloxanen mit fluorierten Alkylgruppen als Antigrffiti-Beschichtung bekannt. Als problematisch haben sich bei der Verwendung dieser wässrigen Formulierungen deren Filmbildungseigenschaften herausgestellt. So bilden sich bei der Applikation der bekannten wasserbasierten Antigrffiti-Formulierungen keine zusammenhängenden Filme, und es tritt eine Tröpfchenbildung auf. Daher müssen selbst durch Sprühauftragung applizierte Formulierungen aufwendig mit einem Pinsel zu einem durchgehenden Film verstrichen werden. So müssen bspw. die in Beispiel 1 der EP 1 193 302 A2 aufgespritzten Tröpfchen mit einer Bürste nachbehandelt werden, um einen homogenen Film zu bilden. Nicht behandelte Tröpfchen neigen häufig zur Bildung klebriger Siliconharzfilme. Besonders im Bautenschutz ist bei den dort anzutreffenden großflächigen Oberflächen eine aufwendige Nachbehandlung mittels Pinsel daher unerwünscht.

[0003] Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an wasserbasierten und VOC-verminderten Zusammensetzungen von oligomeren Organosiloxanen, die verbesserte Filmbildungseigenschaften als die bekannten Systeme aufweisen und dabei ihre hydrophobierende und oleophobierende Wirkung beibehalten.

[0004] Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von wasserbasierten Zusammensetzungen oligomerer Organosiloxane, die als Antigrffiti-Beschichtung geeignet sind, und die verbesserte Filmbildungseigenschaften bei der Applikation der Zusammensetzung auf einem Substrat aufweisen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen aufzuzeigen.

[0005] Die Aufgaben werden erfindungsgemäß entsprechend den Angaben in den Patentansprüchen gelöst. Insbesondere wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung entsprechend den Merkmalen der Ansprüche 1 sowie durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren nach Anspruch 11 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen sowie in der Beschreibung ausgeführt.

[0006] Überraschend konnte die Aufgabe gelöst werden mit Zusammensetzungen von wasserbasierten, VOC-armen oligomeren Organosiloxanen, die sehr spezifische Benetzungsmittel enthalten, und sich durch diese Modifikation als zusammenhängende Filme ohne Ausbildung klebriger Tröpfchen – selbst nach mehrfacher Applikation – auf Substratoberflächen aufsprühen lassen.

[0007] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane, mindestens ein Benetzungsmittel auf Basis von Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymeren, insbesondere von Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid (EO/PO/EO) Triblock-Co-Polymeren, und Wasser, worin die Organosiloxane oder Mischungen dieser als Co-Kondensate oder Block-Co-Kondensate vorliegen und abgeleitet sind aus mindestens zwei der Alkoxysilane der allgemeinen Formeln II, III, IV und V und beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr freisetzen. Die aus den Alkoxysilanen durch Hydrolyse- und/oder Kondensation in Gegenwart einer definierten Menge Wasser und gegebenenfalls einer Säure nach Entfernen des Hydrolysealkohols und optionaler Zugabe von Wasser erhaltenen Organosiloxane können vorzugsweise hergestellt werden, wie in EP 0 846 717 und EP 1 193 301 A2 offenbart. Der Offenbarungsgehalt der EP 0 846 717 und EP 1 193 301 A2 wird vollständig zum Inhalt der vorliegenden Erfindung gemacht.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung enthaltend im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane, mindestens ein Benetzungsmittel und Wasser, und

(i) a) worin mindestens ein Organosiloxan oder eine Mischung der Organosiloxane, aus Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV und/oder V abgeleitet sind; und vernetzende Strukturelemente aufweisen, die kettenförmige, cyclische, vernetzte und/oder raumvernetzte Strukturen bilden, wobei mindestens eine Struktur in idealisierter Form der allgemeinen Formel I entspricht,



wobei in Formel I die Strukturelemente aus Alkoxysilanen der allgemeinen Formeln II, III, IV und/oder V abgeleitet sind und

– A einem Aminoalkyl-Rest $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_f(\text{NH})_g(\text{CH}_2)_h(\text{NH})_m(\text{R}^7)_n$ – in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel II entspricht,



wobei f eine ganze Zahl zwischen 0 und 6 ist, mit $g = 0$ falls $f = 0$ und $g = 1$ falls $f > 0$, h eine ganze Zahl zwischen 0 und 6, $x = 0$ oder 1, $m = 0$ oder 1, und $n = 0$ oder 1, mit $n + m = 0$ oder 2 in Formel II ist, und R^7 eine lineare, verzweigte oder cyclische bivalente Alkyl-Gruppe mit 1 bis 16 C-Atomen ist,

– B einem Fluoralkyl-Rest $\text{R}^4\text{-Y}-(\text{CH}_2)_2$ - in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel III entspricht,



wobei R^4 eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe,

Y eine CH_2 -, O- oder S-Gruppe, R^3 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeuten, $k = 0, 1$ oder 2 und $y = 0$ oder 1 in Formel III ist, vorzugsweise ist $\text{R}^4 = \text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_r$ -, mit $r = 0$ bis 18, vorzugsweise $r = 5$, mit Y eine CH_2 - oder O-Gruppe; und vorzugsweise $k = 1$ mit $\text{Y} = -\text{CH}_2$ -,

– C einem Alkyl-Rest R^6 - in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IV entspricht,



worin R^5 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl (CH_3 -) und $u = 0$ oder 1 in Formel IV ist,

– D einem Alkyl-Rest R^6 - in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel V entspricht,



worin R^6 in den vorgenannten Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, und

R^1 in Formeln II, III, IV und/oder V unabhängig von einander eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet, vorzugsweise ist R^1 unabhängig Methyl, Ethyl oder Propyl; mit R^2 , R^3 und/oder R^5 in den vorgenannten Formeln unabhängig einem linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen, vorzugsweise unabhängig Methyl oder Ethyl, und

– in Formel (I) HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist, mit x, y und u unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 und a, b, c, d, und e unabhängig voneinander ganzzahlig sind mit $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \leq 0$ und $(a + b + c + d) \geq 2$, vorzugsweise $(a + b + c + d) \geq 4$, besonders vorzugsweise $(a + b + c + d) \geq 10$, liegt, mit X beispielsweise Chlorid, Nitrat, Formiat oder Acetat umfasst, oder (ii) worin die Organosiloxane Co-Kondensate oder Block-Co-Kondensate oder Gemische dieser abgeleitet aus mindestens zwei der zuvor genannten Alkoxysilane der allgemeinen Formeln II, III, IV und V sind, vorzugsweise im molaren Verhältnis aus den Formeln II und II 1: $\leq 3,5$ abgeleitet oder auch mit a, b c und d in Mol der Alkoxysilane der Formeln II, III, IV und V mit einem molaren Verhältnis von $0,1 \leq [a/b + c + d]$, insbesondere $0,25 \leq [a/b + c + d] \leq 6000$, vorzugsweise $1 \leq [a/b + c + d] \leq 3$ mit $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, und (iii) das Benetzungsmittel ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder eine Mischung entsprechender Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere mindestens zweier unterschiedlicher Alkylenoxid-Gruppen mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise solche mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen, beispielsweise unsubstituierte oder Aryl-, beispielsweise als Styroloxid, bzw. Alkyl- substituierte Alkyloxyd-Gruppen, und einem Molekulargewicht im Bereich von 940 bis 15000, insbesondere von 1000 bis 15000, oder eine Mischung dieser ist, (iv) und die Zusammensetzung beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr freisetzt.

[0009] Erfindungsgemäß wird bei Anwendung der wässrigen Zusammensetzung in geeigneter Konzentration eine hydrophobierende und oleophobierende Wirkung erzielt. Geeigneterweise enthält die Zusammensetzung oligomere Organopolysiloxane mit $(a + b + c + d) \geq 4$ und gegebenenfalls einwertige anorganische oder organische Säuren oder deren Folgeprodukte aus dem Hydrolyse- und/oder Kondensationsschritt der Alkoxy-

silane, wobei die wässrigen oligomeren Organosiloxane vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 bis 8, vorzugsweise zwischen 1 bis 6, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 bis 5 aufweisen. Als Folgeprodukt sollen Verbindungen wie Alkalihalogenide, insbesondere Natrium- oder Kaliumchlorid, Alkaliacetate, Alkylformiate, Alkalinitrate oder Verbindungen des Aminoalkylrestes mit anorganischen oder organischen Säureresten verstanden werden, wie in Formel I dargestellt. Als Strukturelemente werden jeweils die Ausdrücke in den eckigen Klammern verstanden, wie $[\text{Si}(\text{C})(\text{R}^5)_u(\text{OH})_{1-u}\text{O}]_c$ oder $[(\text{HO})_{1-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}(\text{A})\text{O}]_a$ oder $[\text{Si}(\text{B})(\text{R}^3)_y(\text{OH})_{1-y}\text{O}]_b$ oder $[\text{Si}(\text{D})(\text{OH})\text{O}]_d\text{H}$, die jeweils monomer, oligomer oder polymere als Strukturelemente innerhalb der allgemeinen Organosiloxane sowie vorzugsweise der Formel I vorliegen können und regellos, statistisch oder als Block innerhalb Organosiloxane, der Strukturelemente als auch innerhalb der allgemeinen Formel I vorliegen können. Insgesamt können die Organosiloxane lineare, verzweigte, cyclische und/oder raumvernetzte Strukturen bzw. Strukturbereiche der Strukturelemente mit M-, D-, T-Strukturen aufweisen.

[0010] Als im Wesentlichen vollständig hydrolysiert werden Organosiloxane angesehen, die nur noch einen vernachlässigbaren Gehalt an hydrolysierbaren Alkoxygruppen, $-\text{OR}^1$ – daher nicht in idealisierter Formel I dargestellt, dort als $-\text{OH}$ dargestellt – aufweisen. Der Gehalt wird als vernachlässigbar angesehen, wenn er zu einem Lösemittelgehalt in der der Gesamtzusammensetzung von unter 5 Gew.-% bis 0 Gew.-% bzw. Nachweisgrenze führt.

[0011] Besonders bevorzugt enthält das Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer mindestens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Gruppen, im Sinne von substituierten oder unsubstituierten bivalenten $-\text{Alkyl-O}$ -Gruppen, in der allgemeinen Formel VI,



mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$ oder $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{-CH}_2\text{-O-}$, besonders bevorzugt mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$, und EO jeweils gleich $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ist, v unabhängig voneinander jeweils eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO 5 bis 95 Gewichtsprozent des Block-Co-Polymers ausmacht und r jeweils eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z ein Molekulargewicht von mindestens 450 g/mol besitzt.

[0012] Erfindungsgemäß ist das Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer ein Triblock-Co-Polymer von Ethylenoxyd-Blöcken [EO], Propylenoxyd-Blöcken [PO] und Ethylenoxyd-Blöcken [EO].

[0013] Vorzugsweise ist r jeweils eine ganze Zahl der Größe, dass der hydrophobe Teil Z, insbesondere mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$, des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht zwischen 450 bis 3400, insbesondere zwischen 900 bis 3400 g/mol besitzt, und v jeweils eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO, mit EO gleich $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, etwa 10 bis 90 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht. Besonders bevorzugt bedeutet r jeweils eine ganze Zahl der Größe, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht im Bereich von 1100 bis um 2300 g/mol besitzt, und v jeweils eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 10 bis 80 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht. Ganz besonders bevorzugt bedeutet r eine ganze Zahl der Größe, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht im Bereich um 1750 g/mol mit plus/minus 50 g/mol besitzt, und v unabhängig voneinander jeweils eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 80 Gew.-% mit plus minus 10 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht.

[0014] Das Molekulargewicht wird als mittleres Molekulargewicht verstanden und kann vorzugsweise über die Hydroxylzahl ermittelt werden. Dem Fachmann ist die Bestimmungsmethode hinreichend bekannt (bspw. DIN 53240). So kann v unabhängig voneinander im Bereich von 10 bis 500, insbesondere zwischen 10 bis 300, bevorzugt zwischen 10 bis 250, besonders bevorzugt zwischen 10 bis 200, ganz bevorzugt liegt v jeweils unabhängig voneinander zwischen 40 bis 100 oder v jeweils um 70 mit plus/minus 10. Für r sind Zahlen im Bereich von 10 bis 100 bevorzugt, insbesondere zwischen 10 bis 70, besonders bevorzugt zwischen 10 bis 60, ganz besonders bevorzugt ist r um 30 mit plus/minus 5.

[0015] Die erfindungsgemäß eingesetzten Triblock-Co-Polymere können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht der Triblock-Co-Polymere zwischen 940 bis 10000, vorzugsweise zwischen 1000 bis 10000. Dabei können die Molekulargewichte für die beiden Ethylenoxyd-Blöcke um 7000 bis hinunter auf 980, 550, 500 oder 400 betragen. Die Molekulargewichte der Propylenoxyd-Blöcke liegen vorzugsweise im Bereich von 450 bis 3300, insbesondere zwischen 450 bis 2726, bevorzugt zwischen 950 bis 2750, besonders bevorzugt um 950, 1100, 1750, 2300, 2750 oder 3200, wobei v jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist und die beiden Ethylenoxyd-Blöcke zwischen 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen

20 bis 85 Gew.-% mit plus/minus 5 Gew.-% in Bezug auf das gesamte Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer ausmacht. Ein bevorzugtes Triblock-Co-Polymer kann die Kombination von im Mittel v jeweils unabhängig gleich bzw. um 70 ± 10 und r gleich 30 ± 5 aufweisen.

[0016] In festen Triblock-Co-Polymeren liegen die Molekulargewichte vorzugsweise in einem Bereich von 4000 bis 15000, insbesondere zwischen 10000 bis 15000, besonders bevorzugt zwischen 13000 bis 14600. Beispiele entsprechender EO/PO/EO-Polymere weisen eine Molekulargewichtsverteilung von EO zusammen 4000 und PO von 1000 bei einem Molekulargewicht von 5000 auf, oder EO zusammen 11200 und PO von 4800 und zusammen 16000, oder EO zusammen 8500 und PO von 1500 und zusammen von 10000, oder EO zusammen 10400 und PO von 2600 und zusammen von 13000, oder auch von EO zusammen 11680 und PO von 2920 und zusammen von 14600 auf.

[0017] Je nach Anwendung kann es auch bevorzugt sein, flüssige und feste Triblock-Co-Polymere als Mischung/Blend in der Zusammensetzung vorliegen zu haben. So können zweckmäßig 80 bis 98 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an Triblock-Co-Polymeren des flüssigen Polymers und 2 bis 20 Gew.-% des festen Polymers eingesetzt werden, bevorzugt sind 85 bis 95 Gew.-% des flüssigen Polymers und 5 bis 15 Gew.-% des festen Polymers, besonders bevorzugt sind 88 bis 92 Gew.-% des flüssigen und 8 bis 12 Gew.-% des festen Polymers in einer Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer Mischung.

[0018] Erfindungsgemäß ist die vorliegende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von flüchtigen Lösemiteln, bevorzugt von Hydrolysealkohol, und setzt insbesondere beim Vernetzen keinen Hydrolysealkohol mehr frei. Der Gehalt organischer Lösemittel, insbesondere flüchtiger Lösemittel, in der Gesamtzusammensetzung liegt vorzugsweise unter 5 Gew.-% bis 0 oder 0,0001 Gew.-%, bzw. bis zur Nachweisgrenze, wobei alle Bestandteile in der Zusammensetzung in Summe 100 Gew.-% ergeben. Besonders bevorzugt liegt der Gehalt an organischen Lösemiteln in der Gesamtzusammensetzung zwischen 3 bis 0,0001 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 0,0001 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 bis 0,0001 Gew.-% bzw. bis zur Nachweisgrenze. Als flüchtige Lösemittel werden Alkohole, wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, und Alkoxygruppen, die zu Alkoholen hydrolysieren, oder Methoxyethanol, die entweder der Formulierung zugegeben werden oder durch Hydrolyse der Alkoxysilane entstehen, aufgefasst sowie alle weiteren dem Fachmann bekannten Lösemittel, wie Ketone, Ether und dergleichen.

[0019] Der Wirkstoffgehalt der Zusammensetzung an oligomeren Organopolysiloxanen in der Gesamtzusammensetzung liegt erfindungsgemäß zwischen 0,001 bis 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 15 Gew.-%.

[0020] Der Gehalt des Benetzungsmittels beträgt in der Gesamtzusammensetzung vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-% sowie alle dazwischenliegenden Werte, insbesondere ist das Benetzungsmittel mindestens ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder eine Mischung dieser, bevorzugt eines Benetzungsmittels der allgemeinen Formel VI. Bevorzugt liegt der Gehalt bei 0,01 bis 3 Gew.-%, erfindungsgemäß bei 0,01 bis 2 Gew.-% und kann bevorzugt zwischen 0,1 bis 1 Gew.-% betragen. Weitere bevorzugte Gehalte der genannten Benetzungsmittel liegen bei 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,25 bis 1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 0,3 bis 1 Gew.-%.

[0021] Zur Modifizierung der gebildeten Beschichtung nach Auftragen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann diese vorteilhaft – um insbesondere deren Abriebfestigkeit und Kratzfestigkeit zu erhöhen – anorganische Partikel, oder Füllstoffe, wie Silica, Fällungskieselsäure, Flammkieselsäure, Quarz, Titandioxid, Calciumcarbonat, Gips, ATH, alpha- und gamma Al_2O_3 , Magnesiumhydroxid/-oxid, Eisenoxide, Tonminerale, Schichtsilikate, Ceroxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Boroxid, Galliumoxid, Indiumoxid, Zinnoxid, Germaniumoxid sowie entsprechende Hydroxide und Oxidhydrate sowie Mischungen von mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen untereinander oder weitere dem Fachmann geläufige Metall enthaltende Oxide vorliegen.

[0022] Zur Herstellung der Zusammensetzung können die genannten Partikel oder Füllstoffe als Pulver, Paste oder in wässriger Dispersion gegebenenfalls in stabilisierten Dispersionen zugesetzt werden. Eine Zusammensetzung enthaltend ein Siliziumdioxid, eine Flammkieselsäure, eine Fällungskieselsäure oder Mischungen dieser, hat sich als besonders vorteilhaft bei einer Sprühauftragung erwiesen. Erfindungsgemäß wird eine Flammkieselsäure oder Fällungskieselsäure, insbesondere als wässrige Dispersion oder als wässrig dispergierbare Flamm- oder Fällungskieselsäure bei der Herstellung der Zusammensetzung eingesetzt.

[0023] In der Gesamtzusammensetzung beträgt der Gehalt an vorgenannten anorganischen Partikeln oder Füllstoffen, wie Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure zwischen 0,001 bis 10 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung, insbesondere zwischen 3 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2,5 bis 0,2, besonders bevorzugt zwischen 2 bis 0,25 Gew.-%. Dabei sind ferner 0,6 bis 0,02 Gew.-%, 0,5 bis 0,04 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,05 Gew.-% eines Gehaltes an Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung bevorzugt. Bevorzugte mittlere Partikelgrößen (Primärteilchen) oder Aggregatgrößen der Flammkieselsäure (d50) liegen zwischen 1 nm bis 500 nm, bevorzugt zwischen 1 nm bis 250 nm, besonders bevorzugt zwischen 1 nm bis 150 nm.

[0024] Bevorzugt eingesetzte stabilisierte wässrige Dispersionen von Flammkieselsäure weisen einen Gehalt von 12 bis 50 Gew.-% in Bezug auf die gesamte wässrige Dispersion auf, wobei üblicherweise die Partikelgrößen oder Größen der Agglomerate zwischen 30 bis 300 nm vorliegen.

[0025] Bevorzugte Zusammensetzung umfassen Organopolysiloxane zu 0,001 bis 60 Gew.-%, das Benetzungsmittels zu 0,001 bis 5 Gew.-% und gegebenenfalls anorganische Partikel oder Füllstoffe, wie Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure, zu 0,001 bis 10 Gew.-% jeweils in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung und ad 100 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt entmineralisiertes Wasser. Zweckmäßig kann die Zusammensetzung auch in geringen Mengen wasserlösliches Lösemittel enthalten.

[0026] Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst beispielsweise 1 bis 15 Gew.-% an Organopolysiloxanen, 0,01 bis 2 Gew.-% des Benetzungsmittels, insbesondere des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers, vorzugsweise der Formel VI; gegebenenfalls 0,1 bis 3 Gew.-% anorganische Partikel oder Füllstoffe, wie Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure, sowie ad 100 Gew.-% Wasser, insbesondere entmineralisiertes Wasser.

[0027] Die beanspruchten Zusammensetzungen sind im Wesentlichen lagerstabil. Das bedeutet, sie zeigen keine sichtbaren Veränderungen wie Trübung oder Sedimentation oder Gelierung innerhalb von zwei Wochen, bevorzugt 3 Monaten besonders bevorzugt 1 Jahr. Bei Sedimentation kann die Zusammensetzung durch Rühren wieder verarbeitbar homogen gemacht werden.

[0028] Darüber hinaus können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens eine weitere der folgenden Komponenten aus der Reihe Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Lackhilfsstoffe oder andere Hilfsstoffe enthalten.

[0029] Zur Herstellung der wässrigen, und im Wesentlichen vollständig hydrolysierten Organosiloxane, und vorzugsweise VOC-freien Organosiloxane, insbesondere der allgemeinen Formel I, werden vorzugsweise die folgenden Alkoxysilane eingesetzt, hydrolysiert- und/oder kondensiert und VOC-frei eingestellt:

- als Alkoxysilan der Formel II: Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan oder Aminopropylmethyldiethoxysilan oder Aminopropylmethyldimethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan oder deren Gemische oder entsprechend mit anderen Alkoxygruppen substituierte Aminoalkylalkoxysilane;
- als Alkoxysilan der Formel III: Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-trimethoxysilan oder Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorooctyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorooctyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethyltriethoxysilan und 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethyltrimethoxysilan und 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrimethoxysilan oder deren Gemische oder entsprechend mit anderen Alkoxygruppen substituierte Fluoralkylalkoxysilane oder wie in DE 196 44 561 offenbart,
- als Alkoxysilan der Formel IV: Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan oder Propylmethyldiethoxysilan oder deren Gemische oder entsprechen Propoxy substituierte Silane;
- als Alkoxysilan der Formel V: Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n- bzw. i-Butyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Butyltriethoxysilan, n- bzw. i-Octyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan.

[0030] Die Herstellung der Organosiloxane erfolgt beispielsweise – aber nicht ausschließlich

– entsprechend einem Verfahren wie es in EP 0 846 717 A2 oder EP 1 193 302 A2 beschrieben ist und insbesondere auch mit den dort offenbarten molaren Verhältnissen der eingesetzten Alkoxysilane. Insofern wird auf den Offenbarungsgehalt der EP 0 846 717 A2 und EP 1 193 302 A2 vollständig Bezug genommen und zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht.

[0031] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, sowie eine Zusammensetzung erhältlich nach diesem Verfahren, indem

– wässrige, im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane, umfassend mindestens ein Organosiloxan oder eine Mischung der Organosiloxane die aus Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV und/oder V, insbesondere wie in Anspruch 1 benannt, abgeleitet sind und vernetzende Strukturelemente aufweisen, die kettenförmige, cyclische, vernetzte und/oder raumvernetzte Strukturen bilden, wobei vorzugsweise mindestens eine Struktur in idealisierter Form der allgemeinen Formel 1 entspricht, oder

Organosiloxan Co-Kondensate, Block-Co-Kondensate oder Gemische dieser abgeleitet aus mindestens zwei der genannten Alkoxysilane der allgemeinen Formeln II, III, IV und V mit

– einem Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder einer Mischung von Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymeren umfassend mindestens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Gruppen mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 5 C-Atomen, wie vorstehend definiert, und einem Molekulargewicht im Bereich von 450 bis 15000, bevorzugt von 940 bis 15000, vorzugsweise 1000 bis 15000 oder eine Mischung dieser

gemischt werden.

[0032] Besonders bevorzugt werden wässrige, oligomere Organosiloxane, insbesondere Aminoalkyl-, Aminopropyl-/Methyl- und Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxane, mit einem Triblock-Co-Polymer oder einer Mischung dieser Polymere und gegebenenfalls mit Siliziumdioxid, wie Fällungskieselsäure oder Flammkieselsäure, gemischt. Das Mischen kann durch getrenntes oder gemeinsames Einrühren der Polymere und/oder des Siliziumdioxids in die wässrigen Organosiloxane erfolgen. Bevorzugt wird von dem Siliziumdioxid eine wässrige Dispersion oder eine wässrig dispergierbare Flamm- oder Fällungskieselsäure mit einer wässrigen Organosiloxan enthaltenden Zusammensetzung gemischt. Durch die Verwendung wässriger Dispersionen oder wässriger, dispergierbarer Flammkieselsäuren oder Fällungskieselsäuren kann in der Regel eine aufwendige Homogenisierung unter hohen Rührgeschwindigkeiten vermieden werden. So kann besonders bevorzugt eine alkalisch stabilisierte Flammkieselsäure mit einem Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% in der wässrigen Dispersion, bevorzugt um 20 ± 1 Gew.-% in Bezug auf die Dispersion, eingesetzt werden. Die Viskosität dieser Dispersion ist vorteilhaft auf kleiner gleich 300 mPas (gemessen bei Schergeschwindigkeiten von 100 s^{-1} gemessen nach DIN EN ISO 32 19) eingestellt und der pH-Wert liegt im Bereich von 9 bis 10. Als Stabilisierungsmittel kann beispielsweise – aber nicht ausschließlich – Kaliumhydroxid zugegen sein. Die mittlere Aggregatgröße der Flammkieselsäurepartikel kann wie vorstehend erläutert sein. Besonders bevorzugt wird eine wässrige Dispersion einer Flamm- oder Kieselsäure, wässrig dispergierbare Flamm- oder Kieselsäure oder pulverförmige Flamm- oder Kieselsäure zu den Organosiloxanen zugegeben. Der Gehalt an Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung wird auf die vorstehend beschriebenen Werte eingestellt.

[0033] Erfindungsgemäß wird ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder eine Mischung von Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymeren mit dem Organosiloxan vermischt, wobei die Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere mindestens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Gruppen der allgemeinen Formel VI aufweisen,



mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$ oder $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{-CH}_2\text{-O-}$ und EO gleich $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ist, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO 5 bis 95 Gewichtsprozent des Block-Co-Polymers ausmacht und r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z ein Molekulargewicht von mindestens 450 g/mol besitzt. Weiter bevorzugt können die vorstehend erläuterten Triblock-Co-Polymere mit den genannten Molekulargewichten gesamt oder der PO, EO-Blöcke, v, r und/oder Gewichtsprozent an EO-Blöcken in den Block-Co-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sind Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere der allgemeinen Formel VI besonders bevorzugt, in der r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht im Bereich um 1750 g/mol mit plus/minus 50 g/mol besitzt, und v unabhängig eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 80 Gew.-% mit plus minus 10 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht. Die zur Herstellung der Zusammensetzung eingesetzten Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere können vorzugsweise auch

unterschiedlich lange EO Teile aufweisen. Die Werte der Zahlen der beiden v in Formel VI sind voneinander unabhängig und können sich daher deutlich unterscheiden.

[0034] Generell kann zur Herstellung der Zusammensetzung aber auch das Organosiloxan in eine wässrige Flamm- oder Fällungskieselsäuredispersion eingerührt werden und anschließend erfolgt das Einrühren der Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere. Alternativ kann eine wässrige Dispersion einer Flamm- oder Fällungskieselsäure zunächst in wässrige Organosiloxane eingerührt werden und sodann werden die Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere damit vermischt.

[0035] Die so erhaltenen Zusammensetzungen können vorzugsweise mit Wasser oder zweckmäßig einem geeigneten Lösemittel weiter verdünnt werden, wobei für eine Anwendung auf anorganischen Materialien, bevorzugt porösen anorganischen Untergründen, wie Beton, Kalksandstein, Ziegel, Pflastersteine, insbesondere nach DIN 18 501 Estrich, Granit, Marmor, Sandstein, Naturstein ein Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% oligomeren Organosiloxanen für ein optimales Ergebnis hinsichtlich der Filmbildungseigenschaften und der oleophoben und hydrophoben Wirkung sich als besonders bevorzugt herausgestellt hat.

[0036] Weiter sind die erfindungsgemäß erhältlichen Zusammensetzungen in praktisch jedem Verhältnis mit Wasser verdünnbar, insbesondere zwischen 1:100 bis 100:1 sowie in allen dazwischen liegenden Verhältnissen.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder ein Verfahren in dem ein ein- bis viermaliges Applizieren auf einem Substrat erfolgt, wobei nach jedem Applizieren ein Trocknungs- und/oder Vernetzungsschritt erfolgt, und die Applikation vorzugsweise durch Aufsprühen erfolgt. Die Zusammensetzung kann bei erstmaligem Sprühen auf die Oberfläche verdünnter aufgetragen werden als bei zweiter oder weiterer Sprühauftragung. Die Sprühauftragung kann beliebig oft wiederholt werden, bis der gewünschte Antigrattieffekt erreicht wird.

[0038] Alternative Applikationsmöglichkeiten der Zusammensetzung können Tauchen, Streichen, Aufrollen, Rakeln, Verreiben, Polieren oder Fluten umfassen. Bevorzugt werden dabei jedoch im Wesentlichen zusammenhängende Filme auf den Substraten gebildet. Bevorzugte Tröpfchengrößen liegen deutlich unterhalb 200 μm , bevorzugt kleiner 100 μm bis in den Nanometerbereich; aber auch Niederschlagen und Spincoating können zur Applikation auf ein Substrat eingesetzt werden oder alle weiteren, dem Fachmann bekannte Techniken. Dazu wird eine für das angewendete Verfahren geeignete Konzentration an Organosiloxanen in der Zusammensetzung eingestellt. Je nach Verarbeitungsverfahren kann daher die Konzentration von 0,01 Gew.-% an Organosiloxanen bis hin zu 99,5 Gew.-% in der Zusammensetzung reichen. Die Auftragsverfahren sind dem jeweils zuständigen Fachmann hinlänglich bekannt. Darüber hinaus kann in an sich bekannter Weise eine auf ein Substrat aufgebrachte Beschichtung unter Umgebungsbedingungen und/oder durch eine zusätzlich thermische und/oder photochemische Behandlung aushärten bzw. mit dem Substrat abbinden. Beispielsweise können so mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung anorganische oder organische Substrate behandelt werden oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Eduktkomponente in Formulierungen eingesetzt werden.

[0039] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Zusammensetzung von im Wesentlichen vollständig hydrolysierten, oligomeren Organosiloxanen und Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymeren und gegebenenfalls Siliziumdioxiden, Fällungskieselsäure oder Flammkieselsäure auf Wasserbasis, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 15, zur Behandlung, Modifizierung, Herstellung von Formulierungen, Substraten, Artikeln, Beschichtungen, 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, von mineralischen Baustoffen, Metallen, Kunststoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie schmutz- und farbabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Glasfasern, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

[0040] Das erfindungsgemäß erhaltene Endprodukt bzw. die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist in der Regel flüssig und niedrig bis leicht viskos, wobei die Viskosität insbesondere für eine Sprühauftragung unter 1500 mPas bis 0,001 mPas beträgt, vorzugsweise zwischen 1000 und 1 mPas, bevorzugt unter 300 mPas, vorzugsweise unter 200 mPas, besonders bevorzugt unter 100 mPas, besser zwischen 100 mPas und 1 mPas,

weiter bevorzugt sind Bereiche von 200 bis 1 mPas, insbesondere von 100 und 10 mPas (die Viskosität wird gemäß DIN 53015 bestimmt).

[0041] Die Figuren zeigen Beschichtungen von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und von Vergleichsbeispielen:

[0042] [Fig. 1](#) zeigt eine Beschichtung eines Prüfkörpers mit unmodifizierten Organosiloxanen (1) und mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit Benetzungsmittel (0);

[0043] [Fig. 2](#) zeigt eine Beschichtung eines Prüfkörpers nach zweimaliger Sprühauftragung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung;

[0044] [Fig. 3](#) zeigt eine Beschichtung eines Prüfkörpers nach zweimaliger Sprühauftragung eines Vergleichsbeispiels, entsprechend dem Beispiel 1, ohne Benetzungsmittel.

[0045] Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung sowie die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, näher, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Bestimmungsmethoden:

[0046] Der Alkoholgehalt nach Hydrolyse wird gaschromatographisch bestimmt. Dazu wird eine Probe einer definierten Menge mit Schwefelsäure (5 g Probe, 25 ml H_2SO_4 , $w = 20\%$) hydrolysiert. Es werden 75 ml destilliertes Wasser zugegeben. Anschließend mit Natronlauge neutralisiert und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Interner Standard 2-Butanol. Bestimmung von SiO_2 erfolgt nach Zersetzung mittels Schwefelsäure und Kjeldahl-Katalysator, indem das Gewicht des ausgeschiedenen SiO_2 bestimmt wird. Die Viskosität wird in der Regel wie vorstehend erläutert bestimmt. Versuche zur Ermittlung der Klebrigkeit werden in Anlehnung an die DIN 53150 durchgeführt.

Beispiel 1

[0047] Die Herstellung eines oligomeres Amino- und Fluoralkylfunktionellen Organosiloxans kann gemäß Beispiel 1 der DE 19955047. Es handelt sich um ein Co-Kondensat aus N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und Tridecafluorooctyltriethoxysilan in einem molaren Verhältnis von 1:3, neutralisiert mit 3 mol Ameisensäure pro mol eingesetztem Aminoalkoxysilan. Der Hydrolysealkohol wurde destillativ entfernt und durch Zugabe von Wasser eine Werkstoffkonzentration von 15 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsprodukt eingestellt.

Beispiel 2

Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung:

[0048] Mischen bei Raumtemperatur von 99 Gew.-% des in Beispiel 1 hergestellten Organosiloxans mit 0,5 Gew.-% Pluronic® PE 6800 (Triblock-Co-Polymer, EO/PO/EO der BASF) und 0,5 Gew.-% einer wässrigen Flammkieselsäure (circa 20 Gew.-% der Dispersion) enthaltenden Dispersion (pH-Wert 9–10) in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung.

Beispiel 3: wie Beispiel 2, aber ohne Zusatz der Flammkieselsäure.

[0049] Diese Zusammensetzungen wurden auf Betonprüfkörper (Beton nach EN 196) in zwei Arbeitsgängen aufgesprüht. Die hergestellten Formulierungen zeigen eine gute Stabilität und Funktionalität bezüglich der erwünschten hydrophobierenden und oleophobierenden Wirkung, insbesondere als Antigraffiti-Beschichtung.

Vergleichsbeispiel 1: Auftrag der Formulierung aus Beispiel 1.

[0050] Die Benetzungseigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung offenbaren sich insbesondere nach der zweiten Sprühauftragung auf Beton. Nach zweimaliger Sprühauftragung der erfindungsgemäßen Formulierung, siehe [Fig. 1](#), zeigt diese keine Tröpfchenbildung (0), während eine gleich konzentrierte Vergleichszusammensetzung ohne das erfindungsermäßige Benetzungsmittel eine deutliche Tröpfchenbildung (1)

aufzeigt. Die Tröpfchenbildung (1) ist in der Figur an den das Licht stärker reflektierenden Stellen gut zu erkennen. Die gebildeten Tröpfchen bilden sich gleichmäßig verteilt über die ganze besprühte Fläche aus. Im Durchschnitt liegt ihre Tröpfchengröße bei 1 bis 2 mm. **Fig. 3** zeigt eine entsprechende Beschichtung eines Prüfkörpers nach zweimaliger Sprühauftragung eines Vergleichsbeispiels, entsprechend dem Beispiel 1, ohne Benetzungsmittel. Die Tröpfchenbildung ist deutlich zu erkennen. Bei der Vergleichszusammensetzung wäre nun ein weiterer Arbeitsgang notwendig, um die Tröpfchen mit einem Pinsel oder einer Malerrolle zu beseitigen. Die Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bedarf keiner entsprechenden Nachbehandlung. In **Fig. 2** ist die durchgängige Filmbildung und gleichmäßige Benetzung des Prüfkörpers – ohne Tröpfchenbildung – nach zweimaliger Sprühauftragung der Zusammensetzung des Beispiels 2 gut erkennbar. In **Fig. 3** ist eine Vergleichszusammensetzung – gemäß Beispiel 1 ohne Benetzungshilfsmittel – nach zweimaliger Sprühauftragung mit dazwischenliegender Trocknung dargestellt. **Fig. 3** zeigt eine deutliche Strukturierung der behandelten Oberfläche durch die gebildeten und getrockneten Tröpfchen.

Vergleichsbeispiel 2: unbehandelter Beton

[0051] Die Beispiele in der folgenden Tabelle 1 zeigen, dass die Reinigung von üblichen Graffiti-Farben mit ausgezeichnetem Ergebnis möglich ist, wenn Beton mit erfindungsgemäßen Mischungen behandelt wird. Ein C_i -Wert von > 80 gilt als ausgezeichnetes Reinigungsergebnis. Gleichzeitig entspricht die Klebrigkeit der Oberfläche der des unbehandelten Vergleichskörpers.

Tabelle 1:

Beispiel	Substrat	Auftragsmenge [g/m ²]	Klebrigkeit der Oberfläche ^[1]	C_i -Wert ^[2]
2	*	133	7	83
3	*	103	7	83
Vergleichsbeispiel 1	*	107	6	87
Vergleichsbeispiel 2	*	0	7	0

* Betonplatten [15 × 7,5 × 1,5 cm) Nach EN 196

[1] In Anlehnung an DIN 53150 (2002-09)

[2] Zur Ermittlung der C_i -Werte werden die Betonplatten mit Edding 800 permanent Marker schwarz, Acryllack RAL 3000 feuerrot, Genius Pro Aqua Buntsprühlack hochglänzend enzianblau besprüht. Die drei Farbflecke werden für 60 min bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend wird mit einem chemischen Reiniger N-Methylpyrrolidon (NMP) gereinigt. Dazu lässt man den Reiniger für 10 min auf die Sprühfarbe einwirken, dann spült man unter fließendem Wasser ab und bürstet die Oberfläche sanft ab. Die Probekörper werden anschließend bei 60°C für 15 min getrocknet und auf RT abgekühlt. Dieser Vorgang wird insgesamt 10mal ausgeführt. Das Reinigungsergebnis wird dann visuell beurteilt und die prozentuale Entfernung der einzelnen Farben wird bestimmt (Restlose Entfernung ⇒ 5 Punkte, $> 90\%$ ⇒ 4 Punkte, 75% bis 90% ⇒ 3 Punkte, 30% bis 75% ⇒ 2 Punkte, $< 30\%$ ⇒ 1 Punkt). Aus den Punktebewertungen wird der C_i -Wert wie folgt berechnet: $C_i = (\text{Summe der Punkte} * 20) / 3$. Ab einem C_i -Wert von 80 gilt das Reinigungsergebnis als ausgezeichnet.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

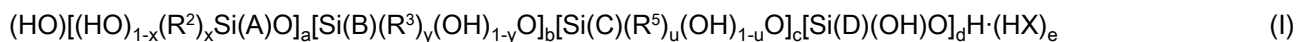
- EP 1193302 A2 [[0002](#), [0030](#), [0030](#)]
- EP 0846717 [[0007](#), [0007](#)]
- EP 1193301 A2 [[0007](#), [0007](#)]
- DE 19644561 [[0029](#)]
- EP 0846717 A2 [[0030](#), [0030](#)]
- DE 19955047 [[0047](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 53240 [[0014](#)]
- DIN EN ISO 32 19 [[0032](#)]
- DIN 18 501 [[0035](#)]
- DIN 53015 [[0040](#)]
- DIN 53150 [[0046](#)]
- EN 196 [[0049](#)]
- EN 196 [[0051](#)]
- DIN 53150 (2002-09) [[0051](#)]

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane, mindestens ein Benetzungsmittel und Wasser, und
(i) a) worin mindestens ein Organosiloxan oder eine Mischung der Organosiloxane, aus Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV und/oder V abgeleitet sind; und vernetzende Strukturelemente aufweisen, die kettenförmige, cyclische, vernetzte und/oder raumvernetzte Strukturen bilden, wobei mindestens eine Struktur in idealisierter Form der allgemeinen Formel I entspricht,



wobei in Formel I die Strukturelemente aus Alkoxysilanen der allgemeinen Formeln II, III, IV und/oder V abgeleitet sind und

– A einem Aminoalkyl-Rest $H_2N(CH_2)_f(NH)_g(CH_2)_h(NH)_m(R^7)_n$ – in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel II entspricht,



wobei f eine ganze Zahl zwischen 0 und 6 ist, mit $g = 0$ falls $f = 0$ und $g = 1$ falls $f > 0$, h eine ganze Zahl zwischen 0 und 6, $x = 0$ oder 1, $m = 0$ oder 1 und $n = 0$ oder 1, mit $n + m = 0$ oder 2 in Formel II ist, und R^7 eine lineare, verzweigte oder cyclische bivalente Alkyl-Gruppe mit 1 bis 16 C-Atomen ist,

– B einem Fluoralkyl-Rest $R^4-Y-(CH_2)_2-$ in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel III entspricht,



wobei R^4 eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe,

Y eine CH_2 -, O- oder S-Gruppe, R^3 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeuten und $y = 0$ oder 1 in Formel III ist,

– C einem Alkyl-Rest R^6 - in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IV entspricht,



worin R^5 eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und $u = 0$ oder 1 in Formel IV ist,

– D einem Alkyl-Rest R^6 - in dem Strukturelement, abgeleitet aus der allgemeinen Formel V entspricht,



worin R^6 in den vorgenannten Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, und R^1 in Formeln II, III, IV und/oder V unabhängig von einander eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet, R^2 , R^3 und/oder R^5 in den vorgenannten Formeln unabhängig einem linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen und

– in Formel (I) HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist, mit x, y und u unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 und a, b, c, d, und e unabhängig voneinander ganzzahlig sind mit $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$ und $(a + b + c + d) \geq 2$,

oder (ii) worin die Organosiloxane Co-Kondensate oder Block-Co-Kondensate abgeleitet aus mindestens zwei der zuvor genannten Alkoxysilane der allgemeinen Formeln II, III, IV und V sind und

(iii) das Benetzungsmittel ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder eine Mischung entsprechender Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymere mindestens zweier unterschiedlicher Alkylenoxid-Gruppen mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen und einem Molekulargewicht im Bereich von 940 bis 15000 oder eine Mischung dieser ist,

(iv) und die Zusammensetzung beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr freisetzt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Benetzungsmittel ein Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer mindestens zweier unterschiedlicher Alkylenoxid-Gruppen der allgemeinen Formel VI ist,



mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ oder $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_6)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und EO gleich $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO 5 bis 95 Gewichtsprozent des Block-Co-Polymers ausmacht und r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z ein Molekulargewicht von mindestens 450 g/mol besitzt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an organischen Lösemitteln unter 5 Gew.-% bis 0 Gew.-% beträgt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Organopolysiloxanen in der Gesamtzusammensetzung 0,001 bis 60 Gew.-% beträgt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Benetzungsmittels in der Gesamtzusammensetzung 0,001 bis 5 Gew.-% beträgt.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht zwischen 900 bis 3400 g/mol besitzt, und v eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 10 bis 90 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht im Bereich um 1750 g/mol mit plus/minus 50 g/mol besitzt, und v eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 80 Gew.-% mit plus minus 10 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Siliziumdioxid, eine Flammkieselsäure, eine Fällungskieselsäure oder Mischungen dieser enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt von Siliziumdioxid, Flammkieselsäure und/oder Fällungskieselsäure 0,001 bis 10 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung beträgt.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,

dass als (i) Organosiloxane oder Mischungen von Organosiloxanen oder (ii) als Co-Kondensate oder Block-Co-Kondensate abgeleitet aus den Alkoxysilanen der allgemeinen Formel II, III, IV und/oder V eingesetzt werden, umfassend

– als Alkoxysilan der Formel II Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan oder Aminopropylmethyldiethoxysilan oder Aminopropylmethyldimethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan oder diese enthaltende Gemische,

– als Alkoxysilan der Formel III, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-trimethoxysilan oder Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorooctyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorooctyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethyltriethoxysilan und 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethyltrimethoxysilan und 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrimethoxysilan oder diese enthaltenden Gemische,

– als Alkoxysilan der Formel IV, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan oder Propylmethyldiethoxysilan oder deren Gemische oder entsprechen Propoxy substituierte Silane,

– als Alkoxysilan der Formel V, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n- bzw. i-Butyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Butyltriethoxysilan, n- bzw. i-Octyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan eingesetzt.

11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, indem – wässrige, im Wesentlichen wasserlösliche und im Wesentlichen vollständig hydrolysierte, oligomere Organosiloxane, umfassend

mindestens ein Organosiloxan oder eine Mischung der Organosiloxane die aus Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV und/oder V, wie in Anspruch 1 benannt, abgeleitet sind und vernetzende Strukturelemente aufweisen, die

kettenförmige, cyclische, vernetzte und/oder raumvernetzte Strukturen bilden, wobei mindestens eine Struktur in idealisierter Form der allgemeinen Formel I entspricht, oder Organosiloxan Co-Kondensate oder Block-Co-Kondensate abgeleitet aus mindestens zwei der genannten Alkoxysilane der allgemeinen Formeln II, III, IV und V mit

– einem Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer oder einer Mischung von Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymeren umfassend mindestens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Gruppen mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen und einem Molekulargewicht im Bereich von 940 bis 15000 oder eine Mischung dieser gemischt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymer mindestens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Gruppen der allgemeinen Formel VI aufweist,



mit Z gleich $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$ oder $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{-CH}_2\text{-O-}$ und EO gleich ist, v unabhängig voneinander eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO 5 bis 95 Gewichtsprozent des Block-Co-Polymers ausmacht und r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z ein Molekulargewicht von mindestens 450 g/mol besitzt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das r eine ganze Zahl der Größe bedeutet, dass der hydrophobe Teil Z des Polyoxyalkylen-Block-Co-Polymers ein Molekulargewicht im Bereich um 1750 g/mol mit plus/minus 50 g/mol besitzt, und v unabhängig voneinander eine ganze Zahl der Größe ist, dass der hydrophile Teil EO etwa 80 Gew.-% mit plus minus 10 Gew.-% des Block-Co-Polymers ausmacht.

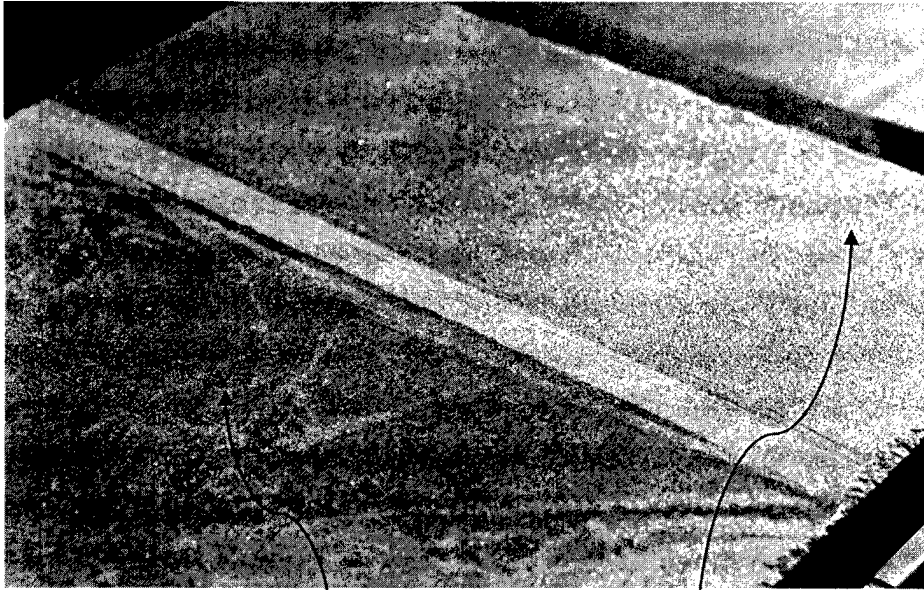
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Dispersion einer Flamm- oder Kieselsäure, wässrig dispergierbare Flamm- oder Kieselsäure oder pulverförmige Flamm- oder Kieselsäure zugegeben wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein ein- bis viermaliges Applizieren auf einem Substrat erfolgt, wobei nach jedem Applizieren ein Trocknungs- und/oder Vernetzungsschritt erfolgt, und die Applikation vorzugsweise durch Aufsprühen erfolgt.

16. Verwendung einer Zusammensetzung auf Wasserbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 15, 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, von mineralischen Baustoffen, Metallen, Kunststoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie schmutz- und farbabweisende Ausrüstung von Textilien, Leder, Glasfasern, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

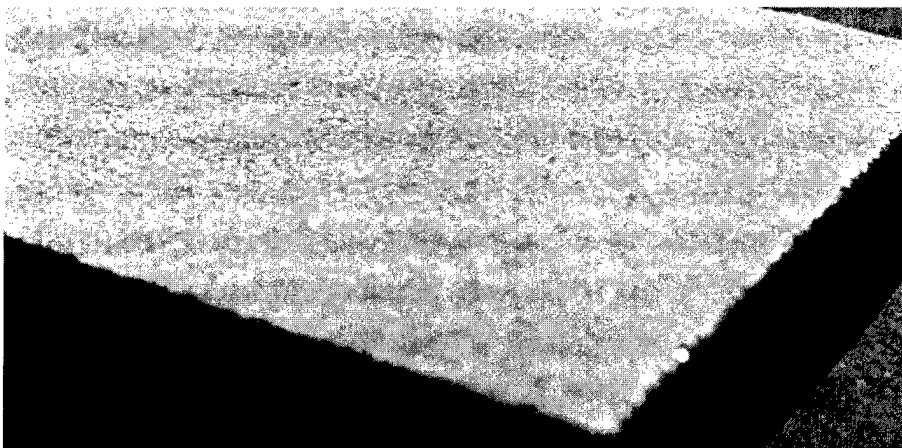
Anhängende Zeichnungen



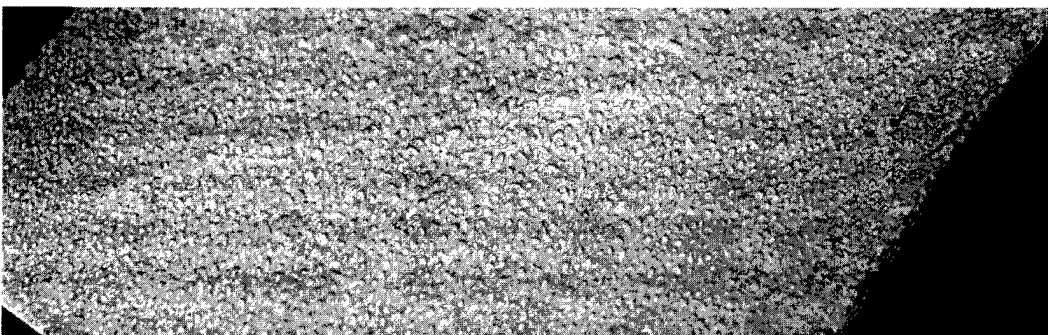
Figur 1:

0

1



Figur 2:



Figur 3: