



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 036 073 A1** 2006.02.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 036 073.1**

(22) Anmeldetag: **24.07.2004**

(43) Offenlegungstag: **16.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 41/00** (2006.01)

E04C 1/00 (2006.01)

A47B 96/18 (2006.01)

B05D 7/26 (2006.01)

(71) Anmelder:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Nun, Edwin, Dipl.-Chem. Dr., 48727 Billerbeck, DE;
Hennige, Volker, Dipl.-Chem. Dr., 48249 Dülmen,
DE; Paulmann, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 48249
Dülmen, DE; Armoneit, Hannelore, 45659
Recklinghausen, DE; Banken, Sigrid, 46282
Dorsten, DE; Wilkes, Marie-Theres, 46284 Dorsten,
DE; Kern, Norbert, Dr., 45721 Haltern am See, DE;
Herkt-Bruns, Christian, Dr., 48157 Münster, DE;
Schrief, Thomas, 45721 Haltern am See, DE;
Berendes, Eckart, 45772 Marl, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Versiegelung von Natursteinen**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein versiegelter Naturwerkstein, dessen Poren für Wasserdampf durchlässig für wässrige Flüssigkeiten aber nicht durchlässig sind, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung von solchen Naturwerksteinen.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Versiegelung von Natursteinen, insbesondere die Versiegelung von Natursteinen, die als Werkstoff verwendet werden, sogenannten Naturwerksteinen sowie die versiegelten Naturwerksteine selbst.

[0002] Unter allen Baustoffen nimmt Naturstein eine herausragende Stellung ein. So sind Bauteile aus Naturstein jeweils Unikate. Es gibt kaum einen Baustoff, der so viele Farben und Strukturen zeigt, wie Naturstein. Unterstützt werden Farben und Strukturen von Natursteinen durch vielfältige verschiedene Oberflächenbearbeitungen, wie beispielsweise Schleifen oder Polieren.

[0003] Naturwerkstein, also Naturstein der als Baustoff, z. B. für Fassaden, Boden, Beläge, Treppen, Küchenabdeckungen, Badumrandungen, Fensterbänke usw. Anwendung findet, ist kein uniformes Industrieprodukt, sondern es zeigt eine eigene Entstehungsgeschichte. Beispielsweise geben dunkle Einschlüsse im Granit Hinweis auf Einschmelzen von Gestein in das noch flüssige Magma. Schichten im Sandstein zeugen von Ablagerungen der Sedimente in Meeren, Flussdeltas und großen Wasserbecken. Versteinerungen in Kalksteinen berichten von längst ausgestorbenen Epochen, die Fältelungen mancher Gneise von den intensiven Bewegungskräften bei den Metamorphosevorgängen und Spaltbarkeit des Schiefers von gewaltigen Drücken bei der Entstehung von Gebirgen.

[0004] Auch die mechanischen Eigenschaften von Natursteinen sind überzeugend. Er braucht keinen Vergleich mit anderen Baustoffen zu scheuen. Natursteine besitzen Festigkeiten, die oft dem des Betons überlegen sind. Bauwerke der Kulturgeschichte, beispielsweise Tempel der Griechen oder Römer, die Pyramiden in Ägypten oder Kathedralen und Burgen in Europa künden noch heute nach Jahrhunderten oder Jahrtausenden davon. Naturstein ermöglicht es, Gebäude mit einem großen Maß an Eigenständigkeit in bebaute und unbebaute Situationen einzufügen oder unter Einsatz seiner vielfältigen Farben und Strukturen neue Akzente zu setzen. Naturwerkstein ist bei der Neugestaltung von Innenstädten ein bevorzugtes Material, weil er die Tradition des historischen Baubestandes fortsetzt.

[0005] Aber auch im Innenbereich finden Naturwerksteine immer vielfältigere Anwendungen. Küchenarbeitsplatten aus Graniten sind abriebfest, scheuerstabil, chemikalienbeständig und weitgehend unverwüstlich. Diese Unverwüstlichkeit ist aber nur makroskopisch. Mikroskopisch befinden sich in Graniten, wie in anderen Steinen auch, Poren wie z. B. Mikro- und/oder Mesoporen. Durch diese Poren kann ein in einer Flüssigkeit mobilisierter Farbstoff oder Geruchsstoff oder ein Schmutzteil (Nahrungsmittelreste, wie z. B. Milch) eindringen und sich festsetzen. Es gibt fast keine Möglichkeit, ohne Zerstörung der Oberflächen, diese Farb- oder Geruchsstoffe oder die Nahrungsmittelreste wieder zu entfernen. Dies führt dazu, dass die Natursteinoberflächen mit der Zeit unschöne Verfärbungen aufweisen und durch sich zersetzende Nahrungsmittelreste nicht mehr hygienisch unbedenklich sind.

[0006] Auf Waschtischumrandungen findet weniger Granit sondern Marmor Verwendung. Marmor ist deutlich weicher, poröser und in der Regel heller als Granite. Marmor ist besonders empfindlich gegenüber sauren Medien, wie z. B. Zitronensäure oder Essig. Marmor ist ebenfalls empfindlich gegenüber Senf, Ketchup oder anderen organischen Medien. Das längere Einwirken von diesen Medien auf die Oberfläche des Marmors führt zu Verschmutzungen, die nicht wieder entfernbar sind.

[0007] Ein weiteres Problemfeld für die Verwendung von Naturwerksteinen ist der Fußbodenbereich. Im Fußbodenbereich ist nicht, wie etwa auf Küchenarbeitsplatten oder Waschtischen, eine vollständige Versiegelung gewünscht, sondern eine gewisse Atmungsaktivität der mineralischen Bodenbeläge soll erhalten bleiben. Das ist ganz besonders bei Neubauten, die noch nicht, wie es früher üblich war, ausgetrocknet mit Innenbelägen versehen werden, der Fall. Im Bodenbereich sind Feuchtigkeitsunterschiede im Verlaufe der Jahreszeiten gegeben, so dass die Atmungsaktivität von hervorragender Bedeutung ist. Dennoch möchte man auch solche Untergründe vor Verschmutzung und Beschädigung schützen, so dass besonders in grobporigem Material, wie beispielsweise Sandstein, Schmutz z. B. nicht eindringen und sich dadurch nicht mehr unentfernbar festsetzen kann..

[0008] Aus dieser Beschreibung ergeben sich unterschiedliche Anforderungsprofile für Versiegelungssysteme für Naturwerksteine, jeweils resultierend für den Einsatzbereich, Badezimmer oder Küche sowie Böden, jeweils für säurestabile Gesteine, wie Granit, Gabbro oder Gneis sowie für säurelabile Steine, wie beispielsweise Marmore oder Kalksteine.

[0009] Es ist bekannt, dass Oberflächen von Naturwerksteinen imprägniert oder lackiert werden können. Eine Imprägnierung verschließt die Poren nicht oder zumindest nicht vollständig und ermöglicht dadurch Schmutzteilen oder Farbstoffen, die in Flüssigkeiten mobilisiert sind, weiterhin Zutritt zu den Poren bzw. den inneren Bereichen des Steines. Beispielsweise, dringt Rotwein bei genügend langer Verweilzeit auf der Oberfläche eines Steins, der beispielsweise mit Protectosil® Antigriffiti imprägniert wurde, in die Poren ein. So entsteht durch Verdunsten der gesamten Flüssigkeit eines Rotweintropfens auf der Oberfläche eines imprägnierten hellen Steins ein rot oder bräunlich erscheinender Fleck der ohne Beschädigung der Oberfläche oder durch Verwendung von starken Oxidationsmitteln nicht entfernbar ist.

[0010] Eine Lackierung der Oberfläche ermöglicht zwar das Verschließen der Poren, ändert aber das Griffverhalten und die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Küchenarbeitsplatten. Heiße Gegenstände, wie z. B. Töpfe oder Pfannen können Beschädigungen, wie z. B. hässliche Verfärbungen oder eine Verletzungen der Lackoberfläche bewirken.

[0011] Gemäß den bautechnischen Informationen Naturwerkstein 3.2 des Deutschen Naturwerkstein-Verbandes e.V., gibt es für Naturwerksteine verschiedene Reinigungs- und Pflegemittel. Von besonderem Interesse sind die Imprägnierungsmittel, Zitat: "Imprägnierung: Imprägnierungen dürfen keine Schicht auf der Gesteinsoberfläche bilden. Die zumeist silikon- oder siloxanhaltigen Mittel sollen keine Oberflächenveränderungen bewirken und keinen Glanz hinterlassen. Diese Mittel haben in der Regel eine gute Haltbarkeit, da sie keinem mechanischen Verschleiß ausgesetzt sind. Das Gestein muss offenporig bleiben und die Wasserdampfdurchlässigkeit darf nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Imprägnierungen können innen und außen eingesetzt werden. Durch eine wasser- und evtl. auch ölabweisende Wirkung wird die Pflege der behandelnden Flächen erleichtert".

[0012] In der gleichen Broschüre wird unter Versiegelungen geschrieben, Zitat: "Versiegelungen sind immer schichtbildende Aufträge. Sie bewirken eine Farbvertiefung und einen Glanzeffekt. Versiegelungen weisen im Bodenbereich nur eine mittlere bis kurze Haltbarkeit auf, da sie durch Beanspruchungen abgetragen werden. Da Versiegelungen die Poren der Gesteine verschließen, wird die Wasserdampfdiffusion behindert. Dies kann zu Schäden am Naturstein führen. Versiegelungen werden zumeist nur innen verwendet. Die durch das Mittel gebildete Schicht schützt den Stein und erleichtert die Pflege. Versiegelungen können die Rutschhemmung von Bodenbelägen stark vermindern".

[0013] Der Nachteil der bekannten Systeme zur Behandlung von Naturwerksteinen liegt darin, dass diese Systeme entweder die Poren vollständig verschließen und damit eine Atmungsaktivität, also den Durchtritt von Wasserdampf verhindern (Lack- bzw. Versiegelungssysteme) oder aber die Poren völlig offen bleiben so dass ein Eindringen von Flüssigkeit nicht vollständig verhindert werden kann (Imprägniersysteme).

Aufgabenstellung

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein System zur Versiegelung von Naturwerksteinen bereitzustellen, welches die Poren von Naturwerksteinen so ausrüstet, dass ein Eindringen von Flüssigkeiten, insbesondere von wasserhaltigen Flüssigkeiten möglichst vollständig verhindert wird und dass ein Durchtritt von Wasserdampf durch den Stein weiterhin möglich ist.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Poren von Naturwerksteinen, die mit einer Zusammensetzung behandelt werden, die durch ein Sol-Gel-Verfahren erhalten wird, so weit verschlossen werden können, dass Wasserdampf durch den Naturwerkstein durchtreten kann, wasserbasierte Flüssigkeiten aber nicht in die Poren des Naturwerksteins eintreten können.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb versiegelte Naturwerksteine auf Basis von Poren aufweisenden Naturwerksteinen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass zumindest die Poren der Naturwerksteine, die von einer Oberfläche der Naturwerksteine zugänglich sind, gefüllt sind mit einem Matrixmaterial, welches ein zumindest teilweise durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, wobei die im Netzwerk vorhandenen Siliziumatome zumindest teilweise über Kohlenstoffatome an das Silizium gebundene organische Reste aufweisen.

[0017] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Versiegelung eines Naturwerksteins, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Versiegelung des Naturwerksteins eine fließfähige, fluide

Zusammensetzung hergestellt wird, welche in die von der Oberfläche zugänglichen Poren gebracht und dort verfestigt wird, wobei diese Zusammensetzung hergestellt wird, in dem zunächst eine Mischung aus einem Silan der Formel $(Z^1)_1Si(OR)_3$, mit $Z = OR$ oder Gly (= 3-Glycidylxypropyl) und $R =$ einem 1 bis 6 Kohlenstoffe aufweisenden Alkylrest, einem Alkohol und einem Wasser aufweisenden Initiator, ausgewählt aus einer wässrigen Säure oder Base, hergestellt wird, und diese Mischung mit einem zweiten Silan der Formel $(Z^2)_zSi(OR)_{4-z}$, mit $R =$ einem 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, mit $Z^2 = H_aF_bC_n$ mit a und $b =$ ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z = 1$ oder 2 , $n = 1$ bis 16 oder für den Fall, dass $Z^1 = Gly$ ist, $Z^2 = Am$ (= 3-Aminopropyl) und mit $z = 1$ oder 2 , wobei $z = 1$ ist wenn $Z^2 = Am$ ist, vermischt wird.

[0018] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Naturwerksteins, bei der Errichtung von Gebäuden, Mauern, Dächern, Fußböden, Sanitäreinrichtungen, Küchen oder Wegen sowie eine erfindungsgemäße Naturstein- bzw. Naturwerksteinversiegelung, Natursteinversiegelung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Versiegelung ein Matrixmaterial aufweist, welches ein durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, die im Netzwerk vorhandenen Siliziumatome teilweise über Kohlenstoffatome an das Silizium gebundene organische Reste aufweisen. Weitere Ausgestaltungen sind den nachfolgend aufgeführten Beschreibungen von mit den erfindungsgemäßen Natursteinversiegelungen ausgerüsteten erfindungsgemäßen versiegelten Naturwerksteinen zu entnehmen.

[0019] Der Vorteil der erfindungsgemäßen Versiegelung besteht darin, dass die Versiegelung im Vergleich zu den bekannten Versiegelungen nicht schichtbildend ausgeführt werden muss, so dass hauptsächlich die Poren, nicht aber die zwischen den Poren befindlichen Teile der Oberfläche des Naturwerksteins mit der Versiegelungsmatrix ausgerüstet sind. Auf diese Weise wird insbesondere erreicht, dass die Oberflächeneigenschaften des Naturwerksteins, wie z. B. Säurebeständigkeit oder Farbe, nahezu unverändert bleiben. Trotzdem können die Poren so weit verschlossen werden, dass ein Eindringen von wasserhaltigen Flüssigkeiten weitestgehend verhindert wird. Wird die Versiegelung schichtbildend ausgeführt, können zusätzliche Eigenschaften, wie beispielsweise eine Erhöhung der Säurestabilität bei carbonatischen Mineralien, besonders bei Marmoren oder Kalksteinen, erzielt werden.

[0020] Die erfindungsgemäßen Versiegelungen für Naturwerkstoffe nutzen verschiedene Aspekte überwiegend anorganischer Sol-Gel-Systeme aus. Besonders die mechanischen Belastbarkeiten der Naturwerksteine werden durch die erfindungsgemäße Versiegelung nicht oder nur unwesentlich verändert. Das rührt aus der Besonderheit, keine merkliche Schicht ausbilden zu können, sondern vornehmlich in die Poren einzudringen und dort zu versiegeln.

[0021] Ist eine Ausbildung von Schichten der Versiegelungsmatrix auch auf der Oberfläche zwischen den Poren gewünscht, so kann dies ebenfalls erreicht werden. Durch die hohe Vernetzungsdichte solcher Systeme, durch die Ausbildung von -O-Si-O-Netzwerken, sind chemische Angriffe von mit solchen Schichten ausgestatteten Oberflächen, beispielsweise durch Haushaltsreiniger oder durch im Haushalt üblicher Agenzien, wie Essig oder Senf, nahezu vollständig auszuschließen.

[0022] Gegenüber im Stand der Technik verwendeten organischen Lackschichten als Versiegelungsmatrix hat die erfindungsgemäße Versiegelung den Vorteil, dass auch durch heiße Gegenstände, die auf solchen Oberflächen abgestellt werden, keine hässlichen Verfärbungen entstehen.

[0023] Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Schutzbereich sich aus den Ansprüchen und der Beschreibung ergibt, darauf beschränkt sein soll. Auch die Ansprüche selbst gehören zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung. Sind im nachfolgenden Text Bereiche bzw. Vorzugsbereiche angegeben, so sollen auch alle in diesen Bereichen liegenden, theoretisch möglichen Teilbereiche zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören, ohne dass diese aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit explizit genannt worden sind.

[0024] Der erfindungsgemäße, versiegelte Naturwerkstein auf Basis eines Poren aufweisenden Naturwerksteins, zeichnet sich dadurch aus, dass zumindest die Poren des Naturwerksteins, die von einer Oberfläche des Naturwerksteins zugänglich sind, gefüllt sind mit einem Matrixmaterial, welches ein zumindest teilweise durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, wobei die im Netzwerk vorhandenen Siliziumatome zumindest teilweise über Kohlenstoffatome an das Silizium gebundene organische Reste aufweisen. Die organischen Reste können Alkyl- und/oder Fluoralkylreste mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen von 1 bis 20 aufweisen bzw. sein. Besonders bevorzugt können die vorhandenen organischen Reste Methyl-, Octyl-, Hexadecyl- und/oder Tetrahydrotridecylfluorooctylreste sein. Als organische Reste können in dem Matrixmaterial des erfindungsgemäßen versiegelten Naturwerksteins anstatt oder zusätzlich zu den genannten Alkyl-

und/oder Fluoralkylresten mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen von 1 bis 20, heteroorganische Reste sein, die Silizium-heteroorganischer Rest-Silizium-Bindungen bilden. Der heteroorganische Rest weist vorzugsweise als Heteroatom zumindest ein Stickstoffatom auf. Bevorzugt weist das Netzwerk als heteroorganische Reste solche auf, die durch Kondensation einer Aminogruppe mit einer Glycidyl-Gruppe, besonders bevorzugt einer 3-Aminopropyl-Gruppe mit einer 3-Glycidylpropyl-Gruppe erhalten werden.

[0025] Vorzugsweise beträgt der Füllgrad, vorzugsweise der mittlere Füllgrad der Poren des Natursteins mit dem Matrixmaterial von 25 bis 100 %, bevorzugt 50 bis 98 % und besonders bevorzugt 60 bis 80 %, wobei der Füllgrad den Anteil der Poren des Natursteins angibt, dessen Volumen durch die Oxidpartikel ausgefüllt wird. Der Füllgrad einer einzelnen Pore kann näherungsweise optisch durch Anfertigen eines Schliffbildes von einer von der Oberfläche zugänglichen Pore und Ermitteln der durch das Matrixmaterial eingenommenen Fläche des Querschnitts der Pore bestimmt werden. Über den Füllgrad mehrerer Poren kann ein mittlerer Füllgrad allgemein abgeschätzt werden.

[0026] Unter Poren werden jegliche von der Oberfläche zugänglichen Öffnungen, Spalten etc. verstanden. Die Oberfläche kann sowohl die gesamte Oberfläche eines Naturwerksteins, oder aber auch nur die Oberfläche einer oder mehrerer Seiten des Naturwerksteins sein.

[0027] Das Matrixmaterial kann ausschließlich in den Poren des Naturwerksteins vorhanden sein oder aber auch auf der Oberfläche zwischen den Poren. Ist das Matrixmaterial auf der Oberfläche des Naturwerksteins zwischen den Poren vorhanden, so weist es vorzugsweise eine Dicke von 0,01 bis 8 µm, bevorzugt von 0,05 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 µm auf. So versiegelte Oberflächen erscheinen als ob sie nass wären. Das bedeutet, Strukturen werden bei gleichzeitig dunkler erscheinender Oberfläche hervorgehoben. Das Gesamterscheinungsbild der Oberfläche ist lebhafter. Wird eine gewisse Mindstdicke von 0,01 µm, vorzugsweise 0,1 µm unterschritten, so nimmt die mechanische Schutzwirkung und Stabilität der Versiegelungsmatrix deutlich ab.

[0028] In dem Matrixmaterial können Oxidpartikel, insbesondere Oxidpartikel zumindest eines der Elemente Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn oder Ce vorhanden sein. Insbesondere können in dem Matrixmaterial Oxidpartikel, insbesondere hydrophobe Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise von 20 bis 500 nm, bevorzugt von 30 bis 250 nm und/oder hydrophile Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 30 µm, vorzugsweise 1 bis 20 µm und bevorzugt von 5 bis 10 µm vorhanden sein. Die hydrophilen Partikel sind vorzugsweise nur in den Poren in dem Matrixmaterial vorhanden. Die Hydrophoben Partikel können sowohl in den Poren als auch außerhalb der Poren im Matrixmaterial vorhanden sein, wobei bevorzugte hydrophobe Partikel, die in dem Matrixmaterial außerhalb der Poren vorhanden sind eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 250 nm aufweist, da dadurch erreicht werden kann, dass die Versiegelungsmatrix transparent und weitestgehend farblos ist und somit die Farbe der Oberfläche des Naturwerksteins durch die Versiegelungsmatrix nicht oder nur in sehr geringem Maße verändert wird. Die mittlere Partikelgröße bezieht sich auf die Größe der Primärpartikel oder, falls die Oxide als Agglomerate vorliegen, auf die Größe der Agglomerate. Die Partikelgröße wird über Lichtstreuungsverfahren bestimmt, z. B. mit einem Partikelgrößenanalysator vom Typ Horiba LB550® der Firma Retsch Technology.

[0029] Für den Fall, dass in dem Matrixmaterial Oxidpartikel vorhanden sind, werden diese untereinander, mit dem Naturstein und/oder dem Matrixmaterial durch Sauerstoffbrücken und/oder Sauerstoff-Silizium-Sauerstoff-Brücken bzw. durch das im Matrixmaterial vorhandene Netzwerk verbunden.

[0030] Die im Matrixmaterial vorhandenen Oxidpartikel, insbesondere die hydrophoben Partikel weisen an ihren Oberflächen organische Reste, vorzugsweise an Siliziumatome gebundene organische Reste, ausgewählt aus Resten der Formel $X_{1+2n}C_n-$, mit $n=1$ bis 20 und $X =$ Wasserstoff oder Fluor, wobei X in einem Rest gemäß der Formel ausschließlich Fluor, ausschließlich Wasserstoff oder sowohl Fluor als auch Wasserstoff bedeuten kann, auf. Bevorzugt weisen hydrophobe Oxidpartikel Alkylreste, wie z. B. Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- oder Dodecylreste oder Halogenalkylreste, insbesondere Fluoralkylreste, wie z. B. Trifluormethyl-, Pentafluorethyl- oder Tetrahydrotridecafluorooctyl-Reste sowie Trimethylsilylreste auf. Bevorzugte hydrophobe Partikel sind z. B. pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren.

[0031] Die gegebenenfalls im Matrixmaterial vorhandenen hydrophilen Partikel sind vorzugsweise Partikel von Aluminiumoxid, Titandioxid oder Siliziumoxid, wie sie z. B. bei der Degussa AG unter dem Namen Aerosil® oder Sipernat® zu beziehen sind.

[0032] Das Vorhandensein von Oxidpartikeln, insbesondere hydrophoben Oxidpartikeln ist besonders dann

vorteilhaft, wenn das Matrixmaterial als organische Reste keine heteroorganischen Reste, die Silizium-Heteroorganisch-Silizium Bindungen bilden, aufweist, da insbesondere in diesem Fall durch das Vorhandensein der Oxidpartikel ein Schrumpfen des Matrixmaterials und damit ein verringerter Schutz des Naturwerksteins weitestgehend vermieden wird. Zur Vermeidung bzw. Minimierung eines Schrumpfs ist aber auch beim Vorhandensein von heteroorganischen Resten im Matrixmaterial das Vorhandensein von Oxidpartikeln bevorzugt.

[0033] Der erfindungsgemäße Naturwerkstein kann ein Naturwerkstein ausgewählt aus Granit, Gabbro, Granodiorit, Syenit, Larvikit, Diorit, Gabbro, Rhyolith, Quarzporphyr, Andesit, Trachyt, Kuselit, Porphyr, Basalt, Lava, Melaphyr, Diabas, Pikrit, Marmor, Gneis, Serpentin, Kalkstein, Jurakalk, Muschelkalk, Travertin, Dolomit, Onyx, Alabaster, Sandstein, Glaukonit-Sandstein, Grauwacke, Tonschiefer und Quarzit sein. Besonders bevorzugt ist der Naturwerkstein ein Granit, ein Gabbro, ein Marmor oder ein Sandstein. Je nach Einsatzgebiet kann der Naturwerkstein bzw. dessen Oberfläche mechanisch behandelt worden sein.

[0034] Vorzugsweise weist der Naturwerkstein einen Naturstein auf, der eine polierte Oberfläche oder auf zumindest einer, zwei, drei, vier, fünf oder mehr Seiten eine polierte Oberfläche aufweist. Solche Natursteine können besonders vorteilhaft im Sanitärbereich und im Küchenbereich aber auch zur Fassadengestaltung oder zur Herstellung von Grabsteinen eingesetzt werden.

[0035] Der erfindungsgemäße, versiegelte Naturwerkstein ist vorzugsweise erhältlich gemäß dem nachfolgend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren. Dieses Verfahren zur Versiegelung eines Naturwerksteins, zeichnet sich dadurch aus, dass zur Versiegelung des Naturwerksteins eine fließfähige, fluide Zusammensetzung hergestellt wird, welche in die von der Oberfläche zugänglichen Poren gebracht und dort verfestigt wird, wobei diese Zusammensetzung hergestellt wird, in dem zunächst eine Mischung aus einem Silan der Formel $(Z^1)_1\text{Si}(\text{OR})_3$, mit $Z^1 = \text{OR}$ oder Gly (= 3-Glycidylpropyl) und R = gleichen oder unterschiedlichen, vorzugsweise gleichen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylresten, einem Alkohol und einem Wasser aufweisenden Initiator, ausgewählt aus einer wässrigen Säure oder Base, hergestellt wird, und diese Mischung mit einem zweiten Silan der Formel $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$, mit R = einem 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, mit $Z^2 = \text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n$ mit a und b = ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z = 1$ oder 2, $n = 1$ bis 16 oder für den Fall, dass $Z^1 = \text{Gly}$ ist, $Z^2 = \text{Am}$ (= 3-Aminopropyl ist, wobei $z = 1$ ist wenn $Z^2 = \text{Am}$ ist, vermischt wird.

[0036] Als Natursteine können in dem erfindungsgemäßen Verfahren die oben beschriebenen Naturwerksteine eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Naturwerkstein ein Granit, ein Gabbro, ein Marmor oder ein Sandstein. Die Naturwerksteine können vorab mechanisch behandelt worden sein, z. B. poliert worden sein. Ebenso können die Naturwerksteine naturbelassen sein bzw. in der Form vorliegen, wie sie beim Abbau aus der Lagerstätte erhalten wurden. Vorzugsweise werden Natur(werk)steine eingesetzt, deren Oberfläche auf einer oder mehreren Seiten poliert wurde, wobei bevorzugt die polierten Seiten oder aber auch alle Seiten des Naturwerksteins mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.

[0037] Bei der Herstellung der Zusammensetzung durch Vermischen von Verbindungen der Formel $\text{GlySi}(\text{OR})_3$ mit Verbindungen der Formel $\text{AmSi}(\text{OR})_3$ kann das molare Verhältnis von Verbindungen der Formel $\text{GlySi}(\text{OR})_3$ zu Verbindungen der Formel $\text{AmSi}(\text{OR})_3$ in der Mischung in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von 5 zu 1 bis 1 zu 5, bevorzugt von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5 und besonders bevorzugt 1 zu 1. Zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung wird vorzugsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und 3-Glycidylpropyltriethoxysilan (GLYEO) oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO) und 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (GLYMO) eingesetzt.

[0038] Die Herstellung der Zusammensetzung kann anstatt oder zusätzlich zur Herstellung durch Vermischen von Verbindungen der Formel $\text{GlySi}(\text{OR})_3$ mit Verbindungen der Formel $\text{AmSi}(\text{OR})_3$ durch Vermischen von Verbindungen der Formel $(Z^1)_1\text{Si}(\text{OR})_3$, mit $Z^1 = \text{OR}$ mit Verbindungen der Formel $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$, mit R = gleichen oder unterschiedlichen, vorzugsweise gleichen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylresten, mit $Z^2 = \text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n$ mit a und b = ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z = 1$ oder 2 und $n = 1$ bis 16 erfolgen. Das molare Verhältnis von Verbindungen der Formel $(Z^1)_1\text{Si}(\text{OR})_3$ zu Verbindungen der Formel $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$ in der Mischung kann in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von 5 zu 1 bis 1 zu 5, bevorzugt von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5 und besonders bevorzugt 1 zu 1. Zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung wird vorzugsweise Tetraethoxysilan und Methyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan oder Mischungen davon eingesetzt.

[0039] Die zur Mischung zugegebene Menge an Alkohol ist abhängig von der gewünschten Viskosität der Zusammensetzung und kann in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Alkohol an der Zusammensetzung von 30 bis 75 Gew.-%. Für längere Einwirkzeiten kann es vorteilhaft sein weitere

inerte Komponenten mit höherem Siedepunkt, beispielsweise Ethylenglykoldiethylether oder Diethylenglykoldiethylether in Konzentrationen bis 20 Gew.-%, bevorzugt bis 10 Gew.-% zuzusetzen.

[0040] Das Verfestigen der Zusammensetzung kann durch Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur erfolgt. Vorzugsweise erfolgt das Verfestigen durch Trocknen bei erhöhter Temperatur, weil dadurch die Verfestigungszeiten deutlich verringert werden können.

[0041] Besonders bevorzugt erfolgt das Verfestigen durch Erwärmen des mit der Zusammensetzung ausgerüsteten Naturwerksteins auf eine Temperatur von 50 bis 250 °C, vorzugsweise von 75 bis 220 °C und besonders bevorzugt von 100 bis 150 °C. Die Dauer des Erwärmens ist abhängig von der verwendeten Verfestigungstemperatur und kann von 5 Minuten bis 10 Stunden betragen. Vorzugsweise erfolgt das Verfestigen der Zusammensetzung bei einer Temperatur von 75 bis 220 °C innerhalb von 5 Minuten bis 60 Minuten, bevorzugt bei einer Temperatur von 100 bis 150 °C, vorzugsweise 110 bis 130 °C innerhalb von 5 bis 20 Minuten, vorzugsweise 10 bis 15 Minuten.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der Sol-Gel-Technologie. Das Partikelwachstum und die Ausbildung eines Netzwerkes ist pH- und Temperaturabhängig und beeinflusst die Netzwerkdichte. Bei pH-Werten < 7 bilden sich überwiegend netzwerkartige Strukturen aus. Solche Bedingungen sind z. B. für Anwendungen auf Gesteinen, die säurekatalysierte Systeme aushalten, besser geeignet. Bei pH-Werten > 7 wachsen partikelartige Strukturen in Abhängigkeit der Zeit und des pH-Wertes, die eine geringere Vernetzung aufweisen. Solche Bedingungen sind z. B. für Naturwerksteine, die säureempfindlich sind, wie Marmor, besser geeignet. Nähere Einzelheiten zum Einfluss des pH-Wertes auf die Partikelbildung kann z. B. R. Iler, „The chemistry of Silica“, Wiley, New York 1979) entnommen werden. Durch Variation des Initiators, also durch Verwendung von wässriger Säure oder Base, kann somit die Ausbildung eines Netzwerkes oder die Ausbildung Partikeln begünstigt werden. Zusätzlich können Salze Partikelaggregation im pH-Wert zwischen 7 und 10 begünstigen.

[0043] Zwischenformen von größeren Partikeln, die sich netzförmig ausbilden, sind durch Änderung des pH-Wertes, durch Steuerung der Viskosität und durch Änderung der Wasserkonzentration, aber auch durch die Zumischung von Partikeln, an deren Oberflächen Netzwerkbildung katalysiert wird, erreichbar.

[0044] Als Initiator kann, wie bereits gesagt, eine Säure, vorzugsweise eine Mineralsäure oder eine Base, vorzugsweise eine anorganische Base, eingesetzt werden. Wird eine Säure als Initiator eingesetzt, so wird vorzugsweise soviel Säure eingesetzt, dass das erhaltene Sol einen rechnerischen pH-Wert von 2 bis 6 aufweist. Wird eine Base als Initiator eingesetzt, so wird vorzugsweise soviel Base eingesetzt, dass das erhaltene Sol einen rechnerischen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist. Die Zugabe der wässrigen Base bzw. Säure erfolgt vorzugsweise so, dass das molare Verhältnis von Wasser zu Verbindungen gemäß der Formel $(Z^1)_1Si(OR)_3$, insbesondere $GlySi(OR)_3$ bei der Herstellung der ersten Mischung von 100000 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt von 1000 : 1 bis 100 : 1 beträgt.

[0045] Die Zusammensetzung, die auf die Oberfläche des Naturstein aufgebracht wird, weist vorzugsweise einen Gehalt an flüssigen Komponenten, insbesondere Ethanol oder Isopropanol von >50 Gew.-% auf. Durch den Gehalt an flüssigen Komponenten kann die Viskosität so eingestellt werden, dass die Zusammensetzung die Poren des Natursteins füllen kann und die in den Poren vorhandene Luft verdrängen kann. Werden Zusammensetzungen verwendet, die einen deutlich geringeren Anteil an flüssigen Komponenten aufweisen, so sind die Poren nach dem Verfestigen des in der Zusammensetzung vorhandenen Sols nicht vollständig gefüllt. Auch die rasche Viskositätszunahme durch Verflüchtigung der Alkohole kann den Füllgrad der Poren negativ beeinflussen. Durch Zugabe von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, höher siedender inerte Komponenten, beispielsweise Ethylenglykol- oder Diethylenglykolether, kann der Füllgrad positiv beeinflusst werden.

[0046] Neben Alkohol können bei der Herstellung der Zusammensetzung weitere Komponenten zugemischt werden. So können bei der Herstellung der Zusammensetzung, insbesondere bei der Herstellung der Zusammensetzung durch Vermischen von Verbindungen der Formel $GlySi(OR)_3$ mit Verbindungen der Formel $AmSi(OR)_3$, insbesondere Tetraethoxysilan und/oder ein Silan der Formel $(H_aF_bC_n)_zSi(OR)_{4-z}$ mit a und b = ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z = 1$ oder 2 , $n = 1$ bis 15 , vorzugsweise 2 bis 8 und R = gleichen oder unterschiedlichen, vorzugsweise gleichen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 oder 2 , bevorzugt 2 Kohlenwasserstoffatome aufweisenden, unsubstituierten Alkylrest zugemischt werden.

[0047] Es kann vorteilhaft sein, wenn bei der Herstellung der ersten Mischung in dieser ersten Mischung Oxid-

partikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn oder Ce suspendiert werden. Vorzugsweise werden Oxidpartikel, bevorzugt hydrophobe Oxidpartikel, mit einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise von 20 bis 500 nm, bevorzugt von 30 bis 250 nm suspendiert. Sollen die aus der Zusammensetzung hergestellte Versiegelungsmatrix transparent und/oder farblos sein, so werden vorzugsweise nur Oxidpartikel suspendiert, die eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 250 nm aufweisen. Die mittlere Partikelgröße bezieht sich auf die Größe der Primärpartikel oder, falls die Oxide als Agglomerate vorliegen, auf die Größe der Agglomerate. Die Partikelgröße wird durch lichtstreuende Methoden bestimmt, beispielsweise durch ein Gerät vom Typ Horiba LB550®. Der Firma Retsch Technology. Werden hydrophobe Oxidpartikel suspendiert, so weisen diese an ihren Oberflächen an Siliziumatome gebundene organische Reste, ausgewählt aus Resten der Formel $X_{1+2n}C_n$ - aufweisen, mit $n=1$ bis 20 und $X =$ Wasserstoff oder Fluor, wobei X in einem Rest gemäß Formel (I) ausschließlich Fluor, ausschließlich Wasserstoff oder sowohl Fluor als auch Wasserstoff bedeuten kann. Bevorzugte Reste sind Trifluormethyl-, oder Tetrahydrotridecafluorooctanreste.

[0048] Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann durch verschiedene allgemein bekannte Verfahren erfolgen. So kann die Zusammensetzung z. B. Aufgerakelt, Aufgestrichen, Aufgerollt, Aufgesprüht oder durch Eintauchen des Naturwerksteins in die Zusammensetzung aufgebracht werden. Je nachdem, ob die Versiegelungsmatrix ausschließlich innerhalb der Poren des Naturwerksteins oder aber auch auf den Oberflächen zwischen den Poren, vorzugsweise in einer bestimmten Dicke vorhanden sein sollen, muss die Zusammensetzung von der Oberfläche zwischen den Poren zumindest teilweise wieder entfernt werden.

[0049] Zur Vermeidung von Schichten auf der Oberfläche des Natursteins, die durch die Zusammensetzung gebildet werden und die die Oberflächeneigenschaften des Natursteins sowohl mechanisch chemisch als optisch verändern können, kann es vorteilhaft sein, wenn nach dem Aufbringen der Zusammensetzung und vor dem Verfestigen der Zusammensetzung in den Poren ein Verfahrensschritt erfolgt, bei dem die Zusammensetzung, die nicht in den Poren des Natursteins vorliegen bzw. in die Poren des Natursteins eingedrungen ist, von der Oberfläche des Natursteins entfernt werden. Vorzugsweise erfolgt deshalb nach dem Aufbringen der Zusammensetzung und vor dem Verfestigen der Zusammensetzung in den Poren ein Verfahrensschritt, bei dem Teile der Zusammensetzung, die nicht in den Poren des Naturwerksteins vorliegen von der Oberfläche des Naturwerksteins, zumindest teilweise entfernt werden. Das Entfernen überschüssiger Zusammensetzung kann z. B. durch Druckluft, z. B. mittels eines Luftmessers erfolgen. Von polierten Natursteinoberflächen kann überschüssiges Sol einfach, z. B. mit einem Gummiwischer abgewischt werden.

[0050] Soll auf der Oberfläche zwischen den Poren eine Schicht des Versiegelungsmaterials als Schutzschicht vorhanden sein, so kann das Aufbringen der Zusammensetzung so erfolgen, dass nach dem Verfestigen der Zusammensetzung auf der Oberfläche des Naturwerksteins zwischen den Poren eine Versiegelungsschicht mit einer Dicke von 0,01 bis 8 μm , bevorzugt von 0,05 bis 5 μm , besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 1 μm vorhanden ist. Die Dicke der Schicht kann z. B. durch Einstellung der pro Quadratmeter aufgetragenen Menge an Zusammensetzung gesteuert werden oder aber durch die Verwendung von Rakeln mit einer Begrenzung der Auftragdicke. Ebenso ist es möglich durch eine teilweise Entfernung der aufgetragenen Zusammensetzung Einfluss auf die Dicke der Versiegelungsmatrix auf der Oberfläche zwischen den Poren Einfluss zu nehmen. So kann durch Variation des Drucks der verwendeten Druckluft oder durch Verwendung von mit geeigneten Abstandhaltern ausgerüsteten Wischern gewährleistet werden, dass nur ein Teil der aufgetragenen Zusammensetzung von der Oberfläche des Naturwerksteins wieder entfernt wird.

[0051] Bei offenporigem Naturstein, der bei 4-ständiger Lagerung in Wasser bei 25 °C eine Wasseraufnahme von größer 1 Gew.-% (Gravimetrisch bestimmt) aufweist, kann es vorteilhaft sein, wenn zunächst eine Grundierung in die Poren des Naturwerksteins eingebracht und dort getrocknet bzw. verfestigt wird. Zur Herstellung der Grundierung wird eine Suspension von hydrophilen Oxidpartikeln, die vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 30 μm , bevorzugt von 1 bis 20 μm und besonders bevorzugt von 5 bis 10 μm aufweisen, in einer Flüssigkeit erzeugt. Als zu suspendierende Partikel werden vorzugsweise hydrophile Oxidpartikel, wie z. B. Aluminiumoxyd, Aerosile oder Fällungskieselsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt eingesetzte Partikel weisen ein BET-Oberfläche von 1 bis 100, vorzugsweise von 2 bis 60 auf (bestimmt gemäß BET-Absorption (DIN 66131) auf. Der Anteil der suspendierten Oxidpartikel an der Suspension beträgt vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 25 Gew.-%.

[0052] Im einfachsten Fall kann die zur Erzeugung der Suspension verwendete Flüssigkeit Wasser sein. Bevorzugt wird als Flüssigkeit zur Herstellung der Suspension aber ein Sol eingesetzt, welches ein käufliches Sol sein kann oder durch Hydrolyse einer hydrolysierbaren Verbindung mit einer wässrigen Säure erzeugt werden kann.

[0053] Das Sol wird vorzugsweise hergestellt durch Hydrolyse zumindest einer Verbindung eines der Elemente Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn oder Ce ausgewählt aus den Alkoholaten, Nitraten, Carbonaten, Acetylacetonaten oder Halogeniden mit einer wässrigen Säure. Die Herstellung von geeigneten Solen kann z. B. WO 99/15262 entnommen werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung des Sols durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan mit 0,001 bis 10 Gew.-% einer 0,01 n bis 15 n Säure, vorzugsweise 0,1 n bis 2 n Säure, insbesondere Salpetersäure. Zur Einstellung der Viskosität der Grundierung kann dieser ein Alkohol, insbesondere Ethanol hinzugefügt werden. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an zugegebenem Alkohol in der aufzubringenden Grundierung von 1 bis 50 Gew.-%. Das Suspendieren der Oxidpartikel in dem Sol kann durch intensives Mischen erfolgen. Als besonders vorteilhaft hat sich eine zusätzliche Behandlung mit Ultraschall erwiesen, da hierdurch Aggregate, die die Gleichmäßigkeit der Größe der suspendierten Partikel stören können, zerschlagen werden können.

[0054] Das Einbringen der Grundierung in die Poren kann durch Ausbringen mittels herkömmlicher Methoden, wie z. B. Aufsprühen, Aufrakeln oder Eintauchen erfolgen, wobei vorzugsweise eine anschließende Nachbehandlung erfolgen kann, durch welche die noch nicht verfestigte Grundierung von der Oberfläche des Naturwerksteins zwischen den Poren wieder entfernt werden kann. Die Nachbehandlung kann z. B. ein Abwischen, z. B. mit einem Gummiwischer, ein Abwaschen oder ein Abblasen, z. B. mit einem Luftmesser sein. Durch diese Nachbehandlung wird sichergestellt, dass die Grundierung, die auf Grund der eingesetzten Partikelgrößen nicht vollständig transparent und/oder farblos ist, nicht die Farbe der eigentlichen Oberfläche des Naturwerksteins beeinflusst sondern ausschließlich die Farbe/Transparenz der Poren ändert.

[0055] Das Verfestigen der Grundierung kann entsprechend der Verfestigung der Zusammensetzung erfolgen, wobei es vorteilhaft sein kann, die Wärmebehandlungszeiten deutlich, z. B. um das doppelte bis zehnfache zu verlängern.

[0056] Die voranstehend beschriebene Zusammensetzung ergibt nach der Verfestigung eine erfindungsgemäße Natursteinversiegelung, die sich dadurch auszeichnet, dass die Versiegelung ein Matrixmaterial aufweist, welches ein durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen und durch Silizium-heteroorganischer Rest-Silizium-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, in welchem optional Oxidpartikel eingebunden bzw. vorhanden sein können. Weitere Details zur erfindungsgemäßen Natursteinversiegelung können der Beschreibung der Versiegelungsmatrix bzw. des Matrixmaterials entnommen werden.

[0057] Es kann vorteilhaft sein, wenn das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt wird, dass nach der Verfestigung der Zusammensetzung zumindest eine weiteres Mal, vorzugsweise ein- bis dreimal eine weitere gleich oder unterschiedlich zusammengesetzte Zusammensetzung, vorzugsweise eine gleiche Zusammensetzung wie bei der ersten Behandlung aufgebracht und verfestigt wird. Durch dieses zwei oder mehrfache, vorzugsweise drei- bis vierfache Aufbringen und Verfestigen der Zusammensetzung kann eine deutlich bessere Füllung der Poren erreicht werden, da angefüllte Teilbereiche in den gefüllten Poren, die durch Schrumpfung bei der Verfestigung des Sols entstehen, bei den Folgebehandlungen gefüllt werden können. Auf diese Weise wird eine höhere Dichtigkeit der Beschichtung und damit ein besserer Schutz der Naturwerksteine vor Angriffen z. B. durch Säuren erzielt.

[0058] Die erfindungsgemäßen Naturwerksteine bzw. die erfindungsgemäß hergestellten Naturwerksteine können z. B. zur Errichtung oder Herstellung von Gebäuden, Mauern, Dächern, Fußböden, Sanitäreinrichtungen, Küchen oder Wegen verwendet werden. Vorzugsweise werden die Naturwerksteine als Schindeln, Mauerstein, Fassadenstein, Fußbodenplatte, Gehwegstein/-platte, Arbeitsplatte, Waschbecken, Anrichten, Spritzschutzelemente oder Badumrandungen verwendet.

[0059] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne dass der Schutzbereich, der sich aus den Ansprüchen und der Beschreibung ergibt, durch die Beispiele eingeschränkt sein soll.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Naturwerksteins

[0060] 336 Gewichtsteile 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan (GLYEO), erhältlich von der Degussa AG unter der Bezeichnung DYNASYLAN® GLYEO, wurden in einem Becherglas vorgelegt und mit 30 Teilen 1 Gew.-%iger, wässriger Salpetersäure vermischt. Es wurde so lange gerührt, bis aus den anfänglichen 2 Phasen eine klare, homogene Phase wurde. Anschließend wurden 488 Teile einer Dispersion von 15 Gew.-% Ae-

rosil® R 821 S (Kieselsäure der Degussa AG) in Ethanol zugegeben. Zu diesem Gemisch wurden unter Rühren tropfenweise 285 Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), erhältlich von der Degussa AG unter der Bezeichnung DYNASYLAN® AMEO, gegeben, wobei die Temperatur durch äußere Kühlung mit Eis unterhalb von 40 °C gehalten wurde.

[0061] Die so erhaltene Zusammensetzung wurde mittels eines Pinsels auf eine polierte Granit-Platte aufgetragen. Überstehende Zusammensetzung wurde nach 20 Minuten mit einem Gummiwischer abgestreift. Die so behandelte Granit-Platte wurde zur Verfestigung der Zusammensetzung für 10 Minuten im Trockenschrank bei 120 °C behandelt.

Beispiel 2: Beschichtungsversuche

Versuch 1

[0062] 30 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen HNO₃ wurden in 336 g GLYEO eingerührt. Darin wurden 114 g einer 24 Gew.-%igen, ethanolischen Dispersion von Aerosil® R 8200, einer pyrogenen Kieselsäure der Degussa AG, eingemischt. Unter ständigem Rühren wurden nun 285 g AMEO zugetropft, wobei dies so erfolgte, dass die Temperatur der Mischung 40 °C nicht überstieg. Nach dem Fertigstellen der Mischung wurde das erhaltene Sol-Gel im Kühlschrank aufbewahrt.

Versuch 2:

[0063] 9,5 g Tetraethoxysilan (TEOS) wurden vorgelegt und 0,5 g DYNASYLAN® 9116 (Hexadecyltrimethoxysilan) der Degussa AG, wurden unter Rühren zugegeben. Anschließend wurden 1 g Diethylenglykoldiethylether und 4,54 g einer 24 Gew.-%igen Dispersion von Aerosil® R 8200 in Ethanol zugemischt. Als letzte Komponente wurde 0,15 g einer 1 Gew.-%igen ethanolischen Salpetersäure (hergestellt aus konzentrierter Salpetersäure und Ethanol) zugemischt.

Versuch 3:

[0064] Dieser Versuch wurde analog zu Versuch 2 durchgeführt. Anstelle von DYNASYLAN® 9116 wurde DYNASYLAN® F8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan) der Degussa AG verwandt.

Versuch 4:

[0065] Dieser Versuch wurde analog zu Versuch 2 durchgeführt. Anstelle von DYNASYLAN® 9116 wurde DYNASYLAN® OCTEO (Octyltriethoxysilan) der Degussa AG verwandt.

Auftrag:

[0066] Die Beschichtungsmassen aus den Versuchen 1 bis 4 wurden jeweils auf die zu versiegelnde Natursteinoberfläche aufgespritzt. Die Natursteine waren zuvor mit einem nicht fuselnden trockenen Tuch abgerieben worden. Die Gesteinstemperatur betrug Raumtemperatur. Noch nicht in das Gestein eingedrungenes Beschichtungsmittel wurde durch Abwischen nach 3 Minuten entfernt. Nur dadurch ist es möglich, die Beschichtung extrem dünn zu halten und später die Güte der Beschichtung in der Analytik zu differenzieren. Auf Grund der unterschiedlichen Porenstrukturen der Gesteine wurden keine Auftragsmengen ermittelt.

Härtung:

[0067] Die Härtung erfolgt thermisch. Die Mischung aus Versuch 1 wurde 30 Minuten bei 120 °C gehärtet, die aus den anderen Versuchen wurden 30 Minuten bei 250 °C gehärtet.

Analytik:

[0068] Untersucht wurde eine Beständigkeit gegen Fleckenbildnern gemäß DIN ISO 10545-14. Bei dieser Bewertungsskala ist die spätere Reinigbarkeit umso besser, je höher die Bewertungszahl ist. Die chemische Beständigkeit wurde gegenüber 10 Gew.-%iger wässrigen Zitronensäure bestimmt. Dazu wurde ein Tropfen auf die versiegelte Oberfläche aufgebracht und die Zeit (in Sekunden) bis zum Einsetzen einer Reaktion (Gasblasenentwicklung) gemessen. Die Ergebnisse der Prüfung für Sandstein sind Tabelle 1 und die für Marmor der Tabelle 2 zu entnehmen.

[0069] Als Prüfpaste wurde grüner Fleckenbildner verwendet, der aus 40 Massen-% Cr_2O_3 in Tricaprylin bestand.

[0070] Als Reinigungsmittel wurden 1. heißes Wasser, 2. eine 1 Gew.-%ige Lösung von Prii® (Firma Henkel KGaA) in Wasser, 3. Scheuermilch der Marke ATA® (Firma Henkel KGaA) und 4. 3 Gew.-%ige wässrige HCl-Lsg. Eingesetzt. Bei der 2 minütigen Behandlung mit der Scheuermilch wurde eine Kleinbohrmaschine mit eingespanntem Bürstenkopf und einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 Umdrehungen pro Minute verwendet

Tabelle 1: Sandstein (Bianco Perlino)

Beschichtung gemäß	Chemische Beständigkeit in Sekunden	Flecktest
Ohne	0	3
Versuch 1	3	4
Versuch 2	4	4
Versuch 3	5	4
Versuch 4	4	4

Tabelle 2: Marmor (poliert)

Beschichtung gemäß	Chemische Beständigkeit in Sekunden	Flecktest
Ohne	0	3
Versuch 1	5	3

Versuch 2	5	3
Versuch 3	5	3
Versuch 4	5	3

Beispiel 3: Beschichtungsversuche und Vergleichsversuche

Versuch 5:

[0071] 9,5 g Tetraethoxysilan (TEOS) wurden vorgelegt und 0,5 g DYNASYLAN® OCTEO (Octyltriethoxysilan) der Degussa AG, wurden unter Rühren zugegeben. Anschließend wurden 1 g Diethylenglykoldiethylether und 4,54 g einer 24 Gew.-%igen Dispersion von Aerosil® R 8200 in Ethanol zugemischt. Als letzte Komponente wurde 0,15 g einer 1 Gew.-%igen ethanolschen Salpetersäure (hergestellt aus konzentrierter Salpetersäure und Ethanol) zugemischt.

[0072] Die Beschichtungsmasse aus Versuch 5 wurde auf die zu versiegelnde Natursteinoberfläche (Marmor Bianco Carrara) aufgespritzt. Die Natursteine waren zuvor mit einem nicht fuselnden trockenen Tuch abgerieben worden. Die Gesteinstemperatur betrug Raumtemperatur. Nach 10 Minuten wurde die Beschichtung für 30 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Auf die abgekühlte erste Versiegelung wurde erneut die Beschichtungsmasse aus Versuch 5 aufgespritzt. Nach 10 Minuten wurde der so behandelte Naturwerkstein für 30 Minuten bei 250 °C getrocknet.

[0073] Zu Vergleichszwecken wurden in den Versuchen 6 und 7 handelsübliche Naturwerksteinversiegelungen eingesetzt. In Versuch 6 wurde Graffinet® Hydrosecur plus Grundierung der Firma EAG Efinger & Albani GmbH, D-30457 Hannover und in Versuch 7 wurde eine spezielle Imprägnierung für Arbeitsplatten aus Granit der Firma SchwanekampGranit®, D-48712 Gescher jeweils gemäß der Gebrauchsanweisung der Hersteller eingesetzt. Die Analytik entsprach der in Beispiel 2 angegebenen Analytik.

Tabelle 3: Vergleichsversuche an Marmor (Bianco Carrara)

Beschichtung gemäß	Chemische Beständigkeit in Sekunden	Flecktest
Ohne	2	3
Versuch 5	330	5
Versuch 6	60	4
Versuch 7	30	3

[0074] Es ist aus den in Tabelle 3 gelisteten Ergebnissen eindeutig zu erkennen, dass die erfindungsgemäße Versiegelung sowohl bezüglich der chemischen Beständigkeit als auch bezüglich der Reinigbarkeit des Marmors deutlich verbesserte Eigenschaften aufweist als handelsübliche Imprägnierungen bzw. Versiegelungen.

Patentansprüche

1. Versiegelter Naturwerkstein auf Basis eines Poren aufweisenden Naturwerksteins, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest die Poren des Naturwerksteins, die von einer Oberfläche des Naturwerksteins zugänglich sind, gefüllt sind mit einem Matrixmaterial, welches ein zumindest teilweise durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, wobei die im Netzwerk vorhandenen Siliziumatome zumindest teilweise über Kohlenstoffatome an das Silizium gebundene organische Reste aufweisen.

2. Naturwerkstein gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Reste Alkyl- und/oder Fluoralkylreste mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen von 1 bis 20 aufweisen.

3. Naturwerkstein gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Reste heteroorganische Reste sind, die Silizium-heteroorganischer Rest-Silizium-Bindungen bilden.

4. Naturwerkstein gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial auf der Oberfläche des Naturwerksteins zwischen den Poren in einer Dicke von 0,05 bis 8 µm vorhanden ist.

5. Naturwerkstein gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Matrixmaterial Oxidpartikel zumindest eines der Elemente Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn oder Ce vorhanden sind.

6. Naturwerkstein nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Matrixmaterial hydrophobe Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 20 bis 1000 nm und/oder hydrophile Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 30 µm vorhanden sind.

7. Naturwerkstein nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidpartikel untereinander und mit dem Naturstein durch das Matrixmaterial verbunden sind.

8. Naturwerkstein nach zumindest einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidpartikel an ihren Oberflächen an Siliziumatome gebundene organische Reste, ausgewählt aus Resten der Formel $X_{1+2n}C_n^-$ aufweisen, mit $n=1$ bis 20 und X = Wasserstoff oder Fluor, wobei X in einem Rest gemäß der Formel ausschließlich Fluor, ausschließlich Wasserstoff oder sowohl Fluor als auch Wasserstoff bedeuten kann.

9. Naturwerkstein nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Natur(werk)stein ausgewählt ist aus Granit, Gabbro, Granodiorit, Syenit, Larvikit, Diorit, Gabbro, Rhyolith, Quarz-

porphyr, Andesit, Trachyt, Kuselit, Porphy, Basalt, Lava, Melaphyr, Diabas, Pikrit, Marmor, Gneis, Serpentin, Kalkstein, Jurakalk, Muschelkalk, Travertin, Dolomit, Onyx, Alabaster, Sandstein, Glaukonit-Sandstein, Grauwacke, Tonschiefer und Quarzit.

10. Naturwerkstein nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Natur(werk)stein eine polierte Oberfläche aufweist.

11. Naturwerkstein nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Naturwerkstein durch ein Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 12 bis 22 erhältlich ist.

12. Verfahren zur Versiegelung eines Naturwerksteins, dadurch gekennzeichnet, dass zur Versiegelung des Naturwerksteins eine fließfähige, fluide Zusammensetzung hergestellt wird, welche in die von der Oberfläche zugänglichen Poren gebracht und dort verfestigt wird, wobei diese Zusammensetzung hergestellt wird, in dem zunächst eine Mischung aus einem Silan der Formel $(Z^1)_1Si(OR)_3$, mit $Z^1 = OR$ oder Gly (= 3-Glycidylpropyl) und R = gleichen oder unterschiedlichen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylresten, einem Alkohol und einem Wasser aufweisenden Initiator, ausgewählt aus einer wässrigen Säure oder Base, hergestellt wird, und diese Mischung mit einem zweiten Silan der Formel $(Z^2)_zSi(OR)_{4-z}$, mit R = einem 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, mit $Z^2 = H_aF_bC_n$ mit a und b = ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z = 1$ oder 2, $n = 1$ bis 16 oder für den Fall, dass $Z^1 = Gly$ ist, $Z^2 = Am$ (= 3-Aminopropyl) und mit $z = 1$ oder 2, wobei $z = 1$ ist wenn $Z^2 = Am$ ist, vermischt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfestigen durch Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfestigen durch Erwärmen des Naturwerksteins auf 50 bis 250 °C erfolgt.

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Zusammensetzung 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-Glycidylpropyltriethoxysilan oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der ersten Mischung Tetraethoxysilan und/oder ein Silan der Formel $(H_aF_bC_n)_zSi(OR)_{4-z}$ mit a und b = ganze Zahlen, $a+b = 1+2n$, $z=1$ oder 2, $n=1$ bis 16 und R = gleichen oder unterschiedlichen, vorzugsweise gleichen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden unsubstituierten Alkylresten zugemischt wird.

17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Zusammensetzung Tetraethoxysilan und Methyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan eingesetzt werden.

18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Zusammensetzung in dieser Zusammensetzung Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn oder Ce suspendiert werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass hydrophobe Oxidpartikel suspendiert werden, die an ihren Oberflächen an Siliziumatome gebundene organische Reste, ausgewählt aus Resten der Formel $X_{1+2n}C_n$ aufweisen, mit $n = 1$ bis 20 und X = Wasserstoff oder Fluor, wobei X in einem Rest gemäß Formel (I) ausschließlich Fluor, ausschließlich Wasserstoff oder sowohl Fluor als auch Wasserstoff bedeuten kann.

20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Ausbringen der Zusammensetzung und vor dem Verfestigen der Mischung in den Poren ein Verfahrensschritt erfolgt, bei dem Teile der Zusammensetzung, die nicht in den Poren des Naturwerksteins vorliegen von der Oberfläche des Naturwerksteins, entfernt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die überschüssige Zusammensetzung mittels eines Luftmessers entfernt wird.

22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Zusammensetzung so erfolgt, dass nach dem Verfestigen der Zusammensetzung auf der Oberfläche des Naturwerksteins zwischen den Poren eine Versiegelungsschicht mit einer Dicke von 0,05 bis 8 µm vorhan-

den ist.

23. Verwendung eines Naturwerksteins gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der Errichtung von Gebäuden, Mauern, Dächern, Fußböden, Sanitäreinrichtungen, Küchen oder Wegen.

24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturwerksteine als Schindeln, Mauerstein, Fassadenstein, Fußbodenplatte, Gehwegplatte, Arbeitsplatte, Waschbecken, Anrichten oder Spritzschutzelementen eingesetzt werden.

25. Natursteinversiegelung, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelung ein Matrixmaterial aufweist, welches ein durch Silizium-Sauerstoff-Bindungen gebildetes Netzwerk aufweist, die im Netzwerk vorhandenen Siliziumatome teilweise über Kohlenstoffatome an das Silizium gebundene organische Reste aufweisen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen