

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128129 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 24/42 (2006.01) **C04B 28/14** (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) **C04B 40/00** (2006.01)
C04B 28/10 (2006.01) **C04B 24/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052108

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010003870.9 12. April 2010 (12.04.2010) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIEDEL, Manuel**
[DE/CH]; Friedhofstrasse 14, CH-8048 Zürich (CH).
LJESIC, Spomenko [DE/DE]; Thomaring 40a, 79618
Rheinfelden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: USE OF AQUEOUS ALKYL- AND AMINO-FUNCTIONALIZED SILICON-CONTAINING CO-CONDENSATES
FOR THE MASS HYDROPHOBIZATION OF INORGANIC BUILDING MATERIALS

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG WÄSSRIGER ALKYL- UND AMINO-FUNKTIONALISierter SILIZIUM ENTHAL-
TENDER CO-KONDENSATE ZUR MASSENHYDROPHOBIERUNG MINERALISCHER BAUSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to the use of aqueous alkyl- and amino-functionalized silicon-containing co-condensates for
hydrophobing, preferably for mass-hydrophobing, inorganic building materials, in particular substantially non-siliceous building
materials containing mineral alkali metals and/or alkaline earth metals, preferably gypsum.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen amino- und alkylfunktionellen Silizium enthäl-
tender Co-Kondensaten zur Hydrophobierung, vorzugsweise zur Massenhdrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbe-
sondere von mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen,
vorzugsweise Gips.



WO 2011/128129 A1

Verwendung wässriger Alkyl- und Amino-funktionalisierter Silizium enthaltender Co-Kondensate zur Massenhydrophobierung mineralischer Baustoffe

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen amino- und alkylfunktionellen Silizium enthaltender Co-Kondensaten zur Hydrophobierung, vorzugsweise zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von mineralischen Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, vorzugsweise Gips.

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

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

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

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

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

Die EP 0 819 663 B1 offenbart ein Gipsgemisch, in dem eine physikalische Mischung eines mit Niedrigalkyl-Gruppen substituierten Silans sowie ein mit Amino-Gruppen, Amino-niedrigalkyl-amino-Gruppen oder Dialkylentriamin-Gruppen substituiertes Trialkoxysilan gleichmäßig dispergiert sind. Als mögliche Gewichtverhältnisse der beiden Silane wird 1:1 bis 9:1 angegeben. Die gesamte wässrige Gipsmischung ist VOC haltig und enthält noch den gesamten Hydrolysealkohol der beiden Silane.

Nachteilig ist dieser VOC-Gehalt bei der industriellen Herstellung von Gipskartonplatten, da besondere Sicherheitsmaßnahmen zur Reinhaltung der Raumluft und bezüglich des Flammschutzes zu treffen sind. Zudem wird zu poröser Gips gebildet. Aus EP 0796826 sind hydrophobe Gipsmischungen bekannt, die zusätzlich zu den in EP 0819663 beschriebenen Silanmischungen noch Polysiloxane enthalten. Dabei handelt es sich um H-substituierte Polysiloxane, mit den vorstehend erläuterten Nachteilen.

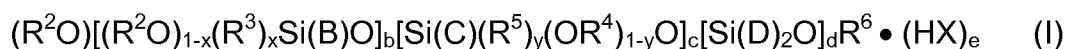
Aus WO 2007/009935 schließlich ist ein Verfahren bekannt, in dem der VOC-Gehalt der hydrophobierenden Komponenten abgesenkt wird, indem ein Vorkondensat herstellt wird, bevor das entstehende Siloxan zur Gipsmischung gegeben wird. Nachteilig wiederum ist die Notwendigkeit der Zugabe eines zweiten Katalysators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

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demnach, eine Zusammensetzung aufzufinden, die die Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere von Gips, in der Masse erlaubt, ohne dass schädliche, flüchtige Stoffe in zu hoher Konzentration freigesetzt werden und/oder ohne einen zusätzlichen Katalysator einzusetzen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben in den Patentansprüchen gelöst. Insbesondere wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung einer Zusammensetzung entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen sowie in der Beschreibung ausgeführt. Das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche amino- und alkylfunktionelle Silizium enthaltendes Co-Kondensat wird nachfolgend als Co-Kondensat bezeichnet.

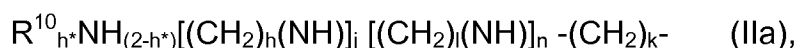
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Zusammensetzung zur Massenhdrophobierung von mineralischen Baustoffen, enthaltend im Wesentlichen als Hydrophobierungsmittel mindestens ein wasserlösliches amino- und alkylfunktionelles Co-Kondensat und Wasser, wobei insbesondere das Co-Kondensat aus

amino- und/oder alkylfunktionellen Alkoxysilanen abgeleitet ist, und vernetzende Strukturelemente aufweist, die kettenförmige, cyclische und/oder vernetzte Strukturen bildet, wobei mindestens eine Struktur des Co-Kondensats in idealisierter Form der allgemeinen Formel I entspricht,



wobei in den aus Alkoxysilanen abgeleiteten Strukturelementen

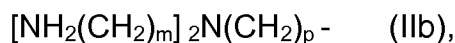
- B einem Aminoalkyl-Rest der allgemeinen Formel IIa oder IIb entspricht



worin h, l und k unabhängig ganzen Zahlen entsprechen mit $0 \leq h \leq 6$;

$h^* = 0, 1$ oder 2 , $j = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq k \leq 6$ und

R^{10} einem Benzyl-, Aryl-, Vinyl-, Formyl-Rest und/oder einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, und/oder



wobei m und p unabhängig ganzen Zahlen entsprechen, mit $0 \leq m \leq 6$ und $0 \leq p \leq 6$,

- C einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen entspricht,
- D unabhängig jeweils einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, und
- wobei R^2 , R^4 und/oder R^6 unabhängig Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen sind und R^3 und/oder R^5 unabhängig einem linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Aryl-Rest entsprechen und
- HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,
- mit $x = 0$ oder 1 , $y = 0$ oder 1 , $b \geq 1$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, und $e \geq 0$ mit der Maßgabe,

dass $(c+d) \geq 1$. Wie ausgeführt können h, l und k in Formel IIa unabhängig sowie auch m oder p in Formel IIb unabhängig einer Zahl ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 entsprechen. Bevorzugt ist in Formel IIa $k = 1$ oder 3 mit $h = 2$ und/oder $l = 2$, insbesondere mit $j = 1$ und $n = 1$, alternativ kann $h = 2$ und $j = 1$ mit $n = 0$ sein. Gleichfalls bevorzugt ist $k = 6$ mit $j = 0$, $n = 0$ und $h^* = 0$. In Formel IIb ist bevorzugt $p = 1$ oder 3 mit $m = 2$. Als anorganischer oder organischer Säure-Rest kommen dem Fachmann übliche bekannte Säure-Reste in Betracht, die sich beispielsweise durch Zugabe von HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, Ameisensäure, Essigsäure sowie weitere üblicher Säuren bilden können.

Wobei das Co-Kondensat, insbesondere der Formel I, aus Alkoxysilanen abgeleitet ist, wie beispielsweise aus mindestens einem Aminoalkoxysilan der Formel $B-Si(R^3)_x(OR^2)_{3-x}$ und Alkylalkoxysilanen der allgemeinen Formeln $C-Si(R^5)_y(OR^4)_{3-y}$ und/oder $D_2Si(OR^4)_2$ und in Gegenwart von Wasser hydrolysiert und/oder kondensiert wurden und der Hydrolysealkohol und ggf. eingesetzte organische Lösemittel vorzugsweise im Wesentlichen vollständig entfernt wurden, wobei die Reste C, D, R², R³ und/oder R⁴ wie vorstehend definiert sind.

Bevorzugt verwendbare Co-Kondensate, insbesondere der Formel I, umfassen: Aminofunktionelle Strukturelemente, insbesondere $[(R^2O)_{1-x}(R^3)_xSi(B)O]$ mit $x = 0$ oder 1, vorzugsweise ist $x = 0$, weisen als aminofunktionelle Gruppe, insbesondere B, und gegebenenfalls zusätzlich als Alkyl-Gruppe vorzugsweise die folgenden auf: Aminopropyl-, Diaminoethylen-3-propyl-, Triaminodiethylen-3-propyl-, abgeleitet aus $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$; Aminopropyl- und Methyl- als R³; 2-Aminoethyl-, 2-Aminoethyl- und Methyl- als R³, 6-Amino-n-hexyl-, 6-Amino-n-hexyl- und Methyl- als R³; 3-Amino-n-propyl-, 1-Aminomethyl-, 1-Aminomethyl- und Methyl- als R³; N-Butyl-3-aminopropyl-, N-Butyl-3-aminopropyl- und Methyl- als R³; N-Butyl-1-aminomethyl-, N-Butyl-1-aminomethyl-, und Methyl- als R³; N-Formyl-3-aminopropyl-, N-Formyl-3-aminopropyl- und Methyl- als R³.

Bevorzugt verwendbare Co-Kondensate, insbesondere der Formel I, umfassen als rein alkylfunktionelle Strukturelemente, insbesondere unabhängig $[Si(C)(R^5)_y(OR^4)_{1-y}O]$ und/oder $[Si(D)_2O]$ mit $y = 0$ oder 1, vorzugsweise ist $y = 0$, die

folgenden Alkyl-Gruppen, insbesondere unabhängig als C und/oder D: C ist ein linearer oder verzweigter Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, besonders bevorzugt n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl, iso-Butyl-, tert.-Butyl, Hexyl-, Octyl- oder Hexadecyl-Rest. D ist ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, besonders bevorzugt n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl, iso-Butyl-, Pentyl, Hexyl-, Heptyl- Octyl-Rest und/oder Hexadecyl-, jeweils bevorzugt Methyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, iso-Butyl- und/oder Octyl-Rest .

Besonders bevorzugte, erfindungsgemäß verwendbare Co-Kondensate sind: Aminopropyl- und iso-Butyl-funktionelle Co-Kondensate, die gegebenenfalls teilweise, vorzugsweise vollständig hydrolysiert vorliegen.

Generell können die Co-Kondensate lineare Olimogere mit M-, und D-Strukturen sein, oder cyclische Strukturen aus D-Strukturen oder auch vernetzte Oligomere mit M-, D- und T-Strukturen, wie sie dem Fachmann hinlänglich für über Siloxan-(O-Si-O)-Brücken verknüpfte Co-Kondensate aus Alkoxysilanen bekannt sind, die sich durch Hydrolyse- und zumindest teilweise Kondensation aus Alkoxysilanen bilden können. Die verwendeten Co-Kondensate können regellos, statistisch verteilte Co-Kondensate und/oder Block-Co-Kondensate sein.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind Co-Kondensate für die erfindungsgemäße Verwendung besonders geeignet, wenn sie ein Verhältnis von Amino-funktionellen Gruppen B zu Alkyl-funktionellen Gruppen C und/oder D im Bereich von 1:10 bis 10:1 aufweisen, bevorzugt 1:5 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt 1:3 bis 3:1.

Bevorzugt verwendete Co-Kondensate weisen nur einen geringen VOC-Gehalt von etwas über > 200g/l auf, bevorzugt unter 150 g/l, weiter bevorzugt sind unter 100g/l. Bestimmt nach ASTM D5095-91.

Erfindungsgemäß konnten besonders gute Ergebnisse für die Hydrophobierung in der Masse für die nachfolgenden mineralischen Baustoffe erzielt werden, wie insbeson-

dere mit Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoffen, insbesondere ist der Baustoff ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat oder ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonat, unabhängig voneinander als Anhydrat, als Hydrat, eine Modifikation dieser oder Mischungen davon, bevorzugt ein Erdalkalisulfat, Alkalimetallsulfat, Erdalkalicarbonat, Alkalimetallcarbonat oder eine Mischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen, besonders bevorzugt CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mit $x = 0, 0,5$ oder 2 ; CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , bevorzugt ist Calciumsulfat in verschiedenen Hydratationsformen, insbesondere Calcium-Dihydrat, Calcium-Hemihydrat, Calciumsulfatanhydrit; Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat jeweils in Form der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Mineralien sowie wasserfrei oder wasserhaltig oder deren Modifikationen.

Bevorzugt erfolgt die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend das Co-Kondensat, insbesondere der Formel I, zu 0,002 bis 10 Gew.-% umfassend zusätzlich mindestens einen mineralischen Baustoff und Wasser, wobei ad 100 Gew.-% mit Baustoff und Wasser eingestellt wird. Weiter bevorzugt ist eine Verwendung mit einem Gehalt an Co-Kondensat in der Zusammensetzung von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise von 0,2 bis 3,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, mit Baustoff und Wasser ad 100 Gew.-%.

Zudem wird vorzugsweise das Co-Kondensat, insbesondere der Formel I oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte mit mindestens einem mineralischen Baustoff, vorzugsweise Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser gemischt. Wobei vorzugsweise ein Verhältnis von Baustoff zu Wasser von 4: 1 bis 1:4 eingestellt wird, insbesondere für Gips, Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat zu Wasser von 4: 1 bis 1:4, vorzugsweise etwa von 1:2.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird (i) das mindestens eine Co-Kondensat, insbesondere der Formel I, oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und gegebenenfalls Wasser mit (ii) einer Mischung enthaltend

mindestens einen mineralischen Baustoff und Wasser gemischt, insbesondere ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltender und im Wesentlichen nicht-silikatischer Baustoff. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung indem ein Gemisch umfassend mindestens ein Co-Kondensat, Wasser und mineralischer Baustoff (i) gegebenenfalls geformt wird, und (ii) ausgehärtet wird. Je nach Bedarf kann nach der Formgebung überstehendes Wasser abdekantiert werden oder durch andere Massnahmen, wie Filtrieren abgetrennt werden. Dem Fachmann ist klar, dass das Aushärten durch einen aktiven Trocknungsprozess als auch bei Umgebungsbedingungen erfolgen kann. Durch diesen Verfahrensschritt wird ein in der Masse hydrophobiertes Produkt bzw. Artikel erhalten. Bevorzugte Artikel sind Gipskartonplatten, ausgehärtete Gipsprodukte oder Gipselemente. Dies kann beispielsweise auch ein Stuckgips sein, der für Feuchträume geeignet sein soll.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung, bei der (i) mindestens ein Co-Kondensat, insbesondere der Formel I, mit einem Verhältnis der Amino-Gruppe B zu Alkyl-Gruppen C und/oder D im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:5 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt 1:3 bis 3:1; mit einem Gemisch von (ii) Gipsanhydrit oder -hemihydrat und Wasser gemischt wird; insbesondere im Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:1, besser um 2:1; und vorzugsweise homogenisiert werden, nachfolgend wird die hergestellte Mischung (iv) in eine Form überführt oder auf ein Band, das ein Filterband sein kann, und (v) ausgehärtet. Im Schritt (iv) kann auch ein Aufbringen auf Karton vorgesehen werden.

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

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Artikel erhältlich nach der erfindungsgemäßen Verwendung, wie vorzugsweise ein in der Masse hydrophobiertes Element aus mindestens einem mineralischen Baustoff und dem Co-Kondensat.

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

Beispiel 1:

Herstellung eines Co-Kondensats aus iso-Butyltrimethoxysilan und Aminopropylsilan

In einem 500 ml Laborrührreaktor mit Temperaturfühler, Tropftrichter und Rückflusskühler werden unter Stickstoffüberlagerung 442 g 3-Aminopropyltriethoxysilan und 356 g Isobutyltrimethoxysilan vorgelegt. Innerhalb von 30 min werden 144 g Wasser zugetropft. Die Temperatur soll dabei nicht über 60 °C ansteigen, gegebenenfalls ist zu kühlen. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach ersetzt man den Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke und destilliert 50 % (ca. 234 g) des entstandenen Hydrolysealkohols ab. Ein Gemisch aus 500 g Wasser, 120,5 g Ameisensäure und 0,42 g Salzsäure wird anschließend innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Temperatur soll dabei erneut nicht über 60 °C ansteigen, gegebenenfalls ist zu kühlen. Bei einem Druck von 150 mbar und einer Sumpftemperatur von 50 °C wird nun innerhalb von ca. 5 Stunden ein Methanol/Ethanol/Wasser-Gemisch abdestilliert und gleichzeitig durch Wasser ersetzt. Dabei wird Wasser so zugetropft, dass das Volumen der Lösung konstant bleibt. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch aus Wasser besteht, wird die Destillation beendet.

Beispiel 2:

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

2.1 Referenz:

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

2.2 Erfindungsgemäß:

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

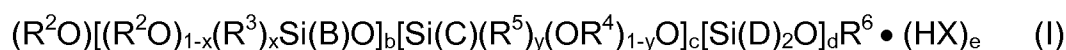
2.3 Ausprüfung der Gips-Probekörper:

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

Prüfkörper	Zugabemenge (bez. auf Gips)	Gewichtszunahme nach Unterwasserlagerung (DIN EN 530)
3.1 unbehandelt	-	24,4 Gew.-%
3.2 Co-Kondensat-Siloxan aus AMEO/iso-Butyl- trimethoxysilan	2,0 Gew.-%	3.1 Gew.-%

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Zusammensetzung zur Massenhydrophobierung von mineralischen Baustoffen enthaltend im Wesentlichen als Hydrophobierungsmittel mindestens ein wasserlösliches amino- und alkylfunktionelles Co-Kondensat und Wasser, wobei das Co-Kondensat aus amino- oder alkylfunktionellen Alkoxysilanen abgeleitet ist und vernetzende Strukturelemente aufweist, die kettenförmige, cyclische und/oder vernetzte Strukturen bildet, wobei mindestens eine Struktur des Co-Kondensats in idealisierter Form der allgemeinen Formel I entspricht,



wobei in den aus Alkoxysilanen abgeleiteten Strukturelementen

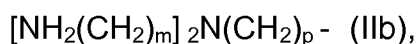
- B einem Aminoalkyl-Rest der allgemeinen Formel IIa oder IIb entspricht



worin h, l und k unabhängig ganzen Zahlen entsprechen, mit $0 \leq h \leq 6$;

$h^* = 0, 1$ oder 2 , $j = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq k \leq 6$ und

R^{10} einem Benzyl-, Aryl-, Vinyl-, Formyl-Rest und/oder einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, und/oder



wobei m und p unabhängig ganzen Zahlen entsprechen, mit $0 \leq m \leq 6$ und $0 \leq p \leq 6$,

- C einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen entspricht,
- D unabhängig jeweils einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, und
- wobei R^2 , R^4 und/oder R^6 unabhängig Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen sind und

- R^3 und/oder R^5 unabhängig einem linearen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C Atomen und/oder Aryl-Rest entsprechen und
- HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,
 - mit $x = 0$ oder 1 , $y = 0$ oder 1 , $b \geq 1$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, und $e \geq 0$ mit der Massgabe, dass $(c+d) \geq 1$.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Kondensat ein Verhältnis von Amino-funktionellen Gruppen B zu Alkyl-funktionellen Gruppen C und/oder D im Bereich von 1:10 bis 10:1 aufweist, bevorzugt 1:5 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt 1:3 bis 3:1.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Massenhydrophobierung mineralischer Baustoffe verwendet wird, insbesondere Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltende im Wesentlichen nicht-silikatische Baustoffe, insbesondere ist der Baustoff ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallsulfat, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonat, unabhängig voneinander als Anhydrat, als Hydrat, eine Modifikation dieser oder Mischungen davon, bevorzugt ein Erdalkalisulfat, Alkalimetallsulfat, Erdalkalicarbonat, Alkalimetallcarbonat oder eine Mischung enthaltend mindestens eine dieser Verbindungen, besonders bevorzugt CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 0, 0,5$ oder 2 ; CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , bevorzugt ist Calciumsulfat in verschiedenen Hydratationsformen, insbesondere Calcium-Dihydrat, Calcium-Hemihydrat, Calciumsulfat-anhydrit; Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat jeweils in Form der natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Mineralien sowie wasserfrei oder wasserhaltig oder deren Modifikationen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass der Gehalt an Co-Kondensat in der Zusammensetzung umfassend zusätzlich mindestens einen mineralischen Baustoff und Wasser auf 0,002 bis 10 Gew.-% eingestellt wird und ad 100 Gew.-% mit Baustoff und Wasser.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Kondensat oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte mit mindestens einem mineralischen Baustoff gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser gemischt wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (i) das mindestens eine Co-Kondensat oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte und gegebenenfalls Wasser mit
 - (ii) einer Mischung enthaltend mindestens einen mineralischen Baustoff, insbesondere ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthaltenden und im Wesentlichen nicht-silikatischen Baustoff, und Wasser gemischt wird.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Baustoff zu Wasser 4: 1 bis 1:4, insbesondere für Gips, Gipsanhydrit und/oder Gipshemihydrat zu Wasser von 4: 1 bis 1:4, vorzugsweise etwa 1:2 ist.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass (i) gegebenenfalls geformt und (ii) ausgehärtet wird.
9. Artikel erhältlich nach Anspruch 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B24/42 C08G77/26 C04B28/10 C04B28/14 C04B40/00 C04B24/12 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																																			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																																			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>EP 0 716 128 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 12 June 1996 (1996-06-12)</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>page 3, line 38 - page 7, line 38; examples 1-5</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-----</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>WO 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12 March 2009 (2009-03-12)</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>page 4, paragraph 2 - page 19, paragraph 2; claims 1,75; example 7; table 4 page 40, paragraph 2</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-----</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>US 5 051 129 A (CUTHBERT ROBERT L [US] ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24)</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>columns 4-6; claims 1-18; examples I-V</td> <td style="text-align: center;">1-9</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-----</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 716 128 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 12 June 1996 (1996-06-12)	1-9	Y	page 3, line 38 - page 7, line 38; examples 1-5	1-9	-----			X	WO 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12 March 2009 (2009-03-12)	1-9	Y	page 4, paragraph 2 - page 19, paragraph 2; claims 1,75; example 7; table 4 page 40, paragraph 2	1-9	-----			X	US 5 051 129 A (CUTHBERT ROBERT L [US] ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24)	1-9	Y	columns 4-6; claims 1-18; examples I-V	1-9	-----			-/-		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
X	EP 0 716 128 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 12 June 1996 (1996-06-12)	1-9																																	
Y	page 3, line 38 - page 7, line 38; examples 1-5	1-9																																	

X	WO 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12 March 2009 (2009-03-12)	1-9																																	
Y	page 4, paragraph 2 - page 19, paragraph 2; claims 1,75; example 7; table 4 page 40, paragraph 2	1-9																																	

X	US 5 051 129 A (CUTHBERT ROBERT L [US] ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24)	1-9																																	
Y	columns 4-6; claims 1-18; examples I-V	1-9																																	

-/-																																			
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																																			
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																																			
Date of the actual completion of the international search 19 April 2011	Date of mailing of the international search report 29/04/2011																																		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dalet, Pierre																																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052108

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 077 966 A (MATSUMURA KAZUYUKI [JP] ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20)	1-9
Y	column 2, line 55 - column 6, line 64; examples 1-2	1-9
Y	----- EP 0 819 663 A1 (DOW CORNING [GB] DOW CORNING LTD [GB]) 21 January 1998 (1998-01-21) cited in the application page 3; examples 1-2	1-9
Y	----- US 4 002 800 A (NESTLER HEINZ ET AL) 11 January 1977 (1977-01-11) examples 1-7	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0716128	A2	12-06-1996	AT 229057 T 15-12-2002
		CA 2164679 A1	10-06-1996
		DE 4443825 A1	13-06-1996
		DK 716128 T3	24-03-2003
		ES 2183847 T3	01-04-2003
		FI 955885 A	10-06-1996
		HK 1014259 A1	06-06-2003
		JP 3522424 B2	26-04-2004
		JP 8208998 A	13-08-1996
		NO 954999 A	10-06-1996
		US 5679147 A	21-10-1997
		ZA 9510425 A	18-06-1996
WO 2009030538	A1	12-03-2009	CN 101376710 A 04-03-2009
		DE 102008007261 A1	05-03-2009
		EP 2183321 A1	12-05-2010
		JP 2010537016 T	02-12-2010
		KR 20100066465 A	17-06-2010
US 5051129	A	24-09-1991	CA 2043416 A1 26-12-1991
		JP 4249588 A	04-09-1992
US 6077966	A	20-06-2000	DE 69621297 D1 27-06-2002
		DE 69621297 T2	12-12-2002
		EP 0761675 A2	12-03-1997
		JP 3158997 B2	23-04-2001
		JP 9077780 A	25-03-1997
EP 0819663	A1	21-01-1998	DE 69704312 D1 26-04-2001
		DE 69704312 T2	06-09-2001
		JP 4121042 B2	16-07-2008
		JP 10081555 A	31-03-1998
		US 5855667 A	05-01-1999
US 4002800	A	11-01-1977	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C04B24/42	C08G77/26
	C04B24/12	C04B28/10
		C04B28/14
		C04B40/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C04B C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 716 128 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 12. Juni 1996 (1996-06-12)	1-9
Y	Seite 3, Zeile 38 - Seite 7, Zeile 38; Beispiele 1-5	1-9

X	WO 2009/030538 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; ALBERT PHILIPP [DE]; JUST ECKHARD [DE]; WASS) 12. März 2009 (2009-03-12)	1-9
Y	Seite 4, Absatz 2 - Seite 19, Absatz 2; Ansprüche 1,75; Beispiel 7; Tabelle 4 Seite 40, Absatz 2	1-9

X	US 5 051 129 A (CUTHBERT ROBERT L [US] ET AL) 24. September 1991 (1991-09-24)	1-9
Y	Spalten 4-6; Ansprüche 1-18; Beispiele I-V	1-9

	-/--	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. April 2011		29/04/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 077 966 A (MATSUMURA KAZUYUKI [JP] ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20)	1-9
Y	Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 64; Beispiele 1-2	1-9
Y	----- EP 0 819 663 A1 (DOW CORNING [GB] DOW CORNING LTD [GB]) 21. Januar 1998 (1998-01-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 3; Beispiele 1-2	1-9
Y	----- US 4 002 800 A (NESTLER HEINZ ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) Beispiele 1-7 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0716128	A2	12-06-1996	AT 229057 T 15-12-2002
		CA 2164679 A1 10-06-1996	
		DE 4443825 A1 13-06-1996	
		DK 716128 T3 24-03-2003	
		ES 2183847 T3 01-04-2003	
		FI 955885 A 10-06-1996	
		HK 1014259 A1 06-06-2003	
		JP 3522424 B2 26-04-2004	
		JP 8208998 A 13-08-1996	
		NO 954999 A 10-06-1996	
		US 5679147 A 21-10-1997	
		ZA 9510425 A 18-06-1996	
WO 2009030538	A1	12-03-2009	CN 101376710 A 04-03-2009
		DE 102008007261 A1 05-03-2009	
		EP 2183321 A1 12-05-2010	
		JP 2010537016 T 02-12-2010	
		KR 20100066465 A 17-06-2010	
US 5051129	A	24-09-1991	CA 2043416 A1 26-12-1991
		JP 4249588 A 04-09-1992	
US 6077966	A	20-06-2000	DE 69621297 D1 27-06-2002
		DE 69621297 T2 12-12-2002	
		EP 0761675 A2 12-03-1997	
		JP 3158997 B2 23-04-2001	
		JP 9077780 A 25-03-1997	
EP 0819663	A1	21-01-1998	DE 69704312 D1 26-04-2001
		DE 69704312 T2 06-09-2001	
		JP 4121042 B2 16-07-2008	
		JP 10081555 A 31-03-1998	
		US 5855667 A 05-01-1999	
US 4002800	A	11-01-1977	KEINE