

(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
18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/139803 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/18 (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/053263
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2012 (27.02.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 007 137.7
11. April 2011 (11.04.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIEDEL, Manuel** [DE/CH]; Eugen-Huber-Straße 43, CH-8048 Zürich (CH). **LJESIC, Spomenko** [DE/DE]; Thomaring 40a, 79618 Rheinfelden (DE). **WASSMER, Christian** [DE/DE]; Hebelstrasse 12, 79688 Hausen (DE). **ZÖLITZ, Susanne** [DE/DE]; Hallwilstraße 16, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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: SOLUTION COMPRISING ORGANOFUNCTIONAL ALKALINE SILICONATES, SILICATES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : LÖSUNG UMFASSEND ORGANOFUNKTIONELLE ALKALI-SILICONATE, SILICATE SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a solution comprising organofunctional siliconates, silicates and, optionally, the cocondensation products thereof, and to the solutions and an installation for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung umfassend organofunktionelle Silicate, Silikate und deren gegebenenfalls Co-Kondensationsprodukte sowie die Lösungen und ein Anlage zur deren Herstellung.



WO 2012/139803 A1

Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silicate
sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung umfassend
5 organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silikate und gegebenenfalls deren Co-
Kondensationsprodukte sowie die Lösungen selbst und eine Anlage zur deren
Herstellung.

Aufgrund der Wasseraufnahme von porösen, mineralischen Baustoffen, wie Beton,
10 Sandsteinen, Kalksandsteinen, Gips, Keramiken oder gebrannten Tonerzeugnissen,
bspw. Mauerziegel, in Gegenwart von Wasser oder Feuchte können die Baustoffe
geschädigt werden. Eine Instandsetzung von derart geschädigten Baustoffen ist sehr
aufwendig und kostenintensiv. Bekannt ist es, hydrophobierende Mittel auf die
Oberfläche oder in die Masse bei der Herstellung solcher Baustoffe einzutragen, um die
15 Wasseraufnahme und damit die Schädigung der Baustoffe zu verhindern. Seit einiger
Zeit spielen Siliconate als Hydrophobierungsmittel dabei eine wichtige Rolle,
insbesondere wenn weniger alkalische Baustoffe, wie Tonerzeugnisse, behandelt
werden sollen.

20 EP 0 650 968 offenbart einen zweistufigen Prozess zur kontinuierlichen Herstellung von
Alkalialkylsiliconaten aus Alkyltrichlorsilanen über Alkyltrialkoxysilane. US 4 281 147
beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Alkaliorganylsiliconaten durch
Reaktion von Organylalkoxypolysiloxanen mit NaOH oder KOH. EP 15366 betrifft ein
Verfahren zur Herstellung von Alkalichlorid-freien Alkalimethylsiliconaten durch
25 Umsetzung von Alkalitrichlorsilanen mit einer Base, Fällung der Zwischenstufe durch
Ansäuern und abschließendes Auflösen des gewaschenen Filterkuchens in Base. DE
3 220 393 beschreibt Guanidiniumorganylsiliconate und -silicate sowie ein Verfahren
zur Herstellung aus Organyltrialkoxysilanen und Guanidiniumhydroxid. US 4 252 569
offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natriummethylsiliconaten durch Umsetzung
30 von Natriummethyltrichlorsilanen mit einer Methanol/Wasser-Mischung in einem ersten
Schritt, gefolgt von einer Einleitung der Reaktionsprodukte in wässrige Natriumhydroxid-

Lauge. Hauptsächlicher Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist die Notwendigkeit einer Phasentrennung nach dem ersten Reaktionsschritt. WO 02/083808 offenbart die hydrophobierende Wirkung von Mischungen von 20 ml Wasser, einer definierten Menge an 28-%igem Kaliummethyilsiliconat und/oder technischem Natriumsilicat (Wasserglas) mit 28 % SiO_2 , die durch Mischen hergestellt werden und unmittelbar bei 60 °C auf Sand aufgetrocknet werden.

Aus dem Stand der Technik ist weder eine Zusammensetzung umfassend organofunktionelle Alkalisiliconate, Silicate und deren Co-Kondensate bekannt noch ein technisches Verfahren zur industriellen Herstellung einer derartigen Zusammensetzung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von organofunktionelle Alkalisiliconat-Lösungen, enthaltend einen Silicat-Anteil, und optional deren Co-Kondensationsprodukte, mit einer Eignung zur hydrophobierenden Imprägnierung mineralischer Baustoffe, insbesondere von Oberflächen mineralischer Baustoffe und /oder deren Hydrophobierung in der Masse bei ihrer Herstellung. Vorzugsweise werden poröse, mineralische Baustoffe und/oder Untergründe mit den erfindungsgemäßen Lösungen imprägniert. Ebenfalls Aufgabe war die Bereitstellung stabiler Lösungen der Verbindungen, vorzugsweise mit einem hohen Gehalt dieser Verbindungen. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Gelöst wurde die Aufgabe durch das erfindungsgemäße Verfahren entsprechen den Merkmalen des Anspruchs 1, die erfindungsgemäße Lösung umfassend organofunktionelle Alkalisiliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte nach Anspruch 17 und durch die erfindungsgemäße Anlage entsprechend den Merkmalen des Patentanspruchs 19. Weitere Merkmale und deren Kombinationen sind in den Unteransprüchen und detailliert in der Beschreibung erläutert.

Überraschend wurde gefunden, dass es möglich ist, Lösungen von organischen Alkalisiliconate, Silicaten und deren Co-Kondensationsprodukten herzustellen, wenn die Herstellung in Gegenwart von Inertgas erfolgt. Unter einer Lösung wird vorzugsweise

eine homogene Mischung verstanden, insbesondere umfassend organofunktionelle Alkalisiliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte (zusammen Solute) und mindestens ein Lösemittel, wobei die Solute vorzugsweise vollständig im Lösemittel gelöst sind, d. h. vorzugsweise liegt eine klare Lösung vor.

- 5 Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass sich Alkylsiliconat-Lösungen mit einem Silicat-Anteil, herstellen lassen, indem Mischungen aus Alkyltrichlorsilanen und Tetrachlorsilan im gewünschten Verhältnis in einem Schritt 1 mit Ethanol oder einer Wasser/Ethanol-Mischung umgesetzt werden. Die erhaltene Mischung, das Reaktionsprodukt, kann im Schritt 2 in eine wässrige Lauge, vorzugsweise eine wässrige NaOH
10 oder KOH Lösung, eingeleitet werden. Dabei ist es bevorzugt, wenn die Lösung so bemessen ist, dass nach Einleitung der Mischung die gewünschte Endkonzentration an Alkylsiliconat und Silicat erhalten wird. Weiter ist es bevorzugt, wenn die Einleitung der Mischung in die Lösung in einer Weise vorgenommen wird, die sicherstellt, dass sich keine festen Ablagerungen bilden, insbesondere silicatischer Art. Dabei kann der
15 Alkohol oder eine Wasser/Alkohol-Gemisch zu 1 bis 100 mol-%, insbesondere 10 bis 100 mol-% in Bezug auf die hydrolysierbaren Reste Si-Hal der Verbindungen I und II eingesetzt werden, insbesondere wird als Alkohol Ethanol eingesetzt. Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, eine sub-stöchiometrische Menge Alkohol, wie EtOH oder ein Wasser/Alkohol-Gemisch, wie Wasser/EtOH, einzusetzen, insbesondere 5 bis 99 mol-
20 %, bevorzugt 10 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 90 mol-%, insbesondere um 80 mol-%, jeweils bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Si-Hal Bindungen bzw. hydrolysierbaren Hal-Resten an Silizium-Atomen, vorzugsweise der allgemeinen Formeln I und II.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies zuverlässig gelingt, wenn die
25 Mischung aus dem Schritt 1, das Reaktionsprodukt, mittels eines kontinuierlichen N₂-Stroms in die vorgelegte wässrige Lauge eingedüst wird, d. h. die Mischung wird unmittelbar in der Lösung verteilt. Dabei ist diese Verteilung der Mischung durch die kombinierte Verwendung von intensivem Rühren und Eindüsen unter Inertgas besonders effizient. Die Bildung von festen silicatischen Partikeln oder Ablagerungen
30 kann besonders gut vermieden werden. Bei Bedarf kann die erhaltene Lösung vom

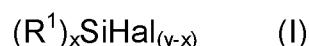
Hydrolysealkohol befreit werden und/oder mit Wasser weiter verdünnt werden. Generell ist die erhaltene alkoholhaltige Lösung gebrauchsfertig und für eine Anwendung geeignet.

- 5 Das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Alkylsiliconaten und Silicaten in wässriger Lösung, umfasst einen ersten Reaktionsschritt, in dem eine Mischung aus Alkyldichlor- und/oder -trichlorsilanen und Tetrachlorsilan mit einem Wasser/Ethanol-Gemisch oder reinem Ethanol umgesetzt wird, und das erhaltenen Reaktionsprodukt in einem zweiten Schritt mittels eines
- 10 Inertgasstromes, insbesondere eines N₂-Gasstromes in eine wässrige Lauge, vorzugsweise eine wässrige Alkalihydroxidlösung, in der Weise eingedüst wird, die die Bildung fester Ablagerungen, insbesondere silicatischer Art, verhindert. Dabei kann es bevorzugt sein, eine sub-stöchiometrische Menge EtOH oder Wasser/EtOH-Gemisch, bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Si-Hal Bindungen, zu benutzen

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Lösungen umfassend organofunktionelle Alkylsiliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte sowie optional einen Gehalt an Alkohol, die in Gegenwart eines Inertgases hergestellt werden, insbesondere von Lösungen umfassend Alkali-Propyl-
- 20 siliconate, Silicate und deren Co-Kondensationsprodukte sowie Lösungen erhältlich nach diesem Verfahren.

- Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silikate und gegebenenfalls deren Co-
- 25 Kondensationsprodukte, sowie Lösungen erhältlich nach diesem Verfahren, umfassend die Schritte

- 1) Herstellen einer Mischung umfassend mindestens ein organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel I, mindestens ein Halogensilan der Formel II und Alkohol, indem
- mindestens ein organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel I



mit R¹ unabhängig ein organofunktioneller Rest, insbesondere ein organofunktioneller Rest, der jeweils unabhängig 1 bis 18 C-Atome umfasst, vorzugsweise jeweils unabhängig ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, besser n-Propyl, alternativ mit 6 bis 16 C-Atomen, und mit Hal als hydrolysierbaren Rest, wobei Hal unabhängig Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor ist, und mit x gleich 1 oder 2 und mit y = 4, vorzugsweise ist x = 1 und

- mindestens ein Halogensilan der Formel II



mit Hal als hydrolysierbarer Rest, wobei Hal unabhängig gleich Chlor oder Brom ist, bevorzugt ist Hal gleich Chlor, und

- mindestens ein Alkohol und gegebenenfalls Wasser umgesetzt werden, insbesondere ein Alkohol-Wasser-Gemisch, insbesondere umfasst der Alkohol Ethanol, Methanol, Propanol, wie iso-Propanol oder n-Propanol, oder Mischungen mit mindestens zwei der Alkohole;

2) Einleiten der umgesetzten Mischung aus Schritt 1 in Gegenwart von Inertgas, vorzugsweise unter Inertgas, in eine wässrige Alkalihydroxid Lösung, vorzugsweise eine wässrige NaOH und/oder KOH Lösung; wobei das Inertgas im Verfahren so zugeführt wird, dass es die Mischung aus Schritt 1 portionsweise, vorzugsweise tropfenweise, unmittelbar in die wässrige alkalische Lösung einbringt, insbesondere in die Lösung eindüst oder die Mischung aus Schritt 1 in der Lösung verteilt, besonders bevorzugt wird die Mischung aus Schritt 1 in der Lösung homogen verteilt.

Wobei es weiter bevorzugt ist, dass die Mischung in Schritt 1 und/oder die Lösung im Schritt 2 intensiv gerührt werden. Vorzugsweise wird die Mischung im Schritt 1 unter intensivem Rühren hergestellt und wird auch unter intensivem Rühren in Gegenwart eines Inertgases direkt in die Lösung im Schritt 2 eingerührt und verteilt. Bevorzugt können Anker-, Propeller-, Kreuzbacken-, Impeller- und/oder Scheibenrührer eingesetzt werden. Darüber hinaus können vorteilhaft Strömungsstörer eingesetzt werden. Der in Schritt 1 eingesetzte Alkohol wird erfindungsgemäß in der Mischung aus Schritt 1 im zweiten Verfahrensschritt mit in die wässrige Alkalihydroxidlösung eingeleitet. Anders

als bei Verfahren des Standes der Technik ist eine Abtrennung nicht notwendig, kann aber optional nach Einleiten in die wässrige Alkalihydroxidlösung erfolgen, z. B. destillativ.

- 5 Erfindungsgemäß wird in Schritt 2 eine Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte erhalten, wobei die organofunktionellen-Gruppen des Siliconats unabhängig R^1 wie vorstehend und nachstehend definiert entsprechen. Dabei ist R^1 mit unabhängig n-Propyl, iso-Propyl-, n-Butyl, iso-Butyl, n-Hexyl-, n-Octyl, i-Octyl, Cyclohexyl besonders bevorzugt.
- 10 i-Butyl ist dabei insbesondere ein 2-Methylpropyl und i-Octyl ein 2,3,4-Trimethylpentyl.

Unter Alkalihydroxid werden sowohl Erdalkali- und Alkalihydroxide verstanden. Dies sind insbesondere aber nicht abschließend: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, die auch in

15 Mischungen oder zusammen mit anderen alkalischen, wasserlöslichen Salzen oder Verbindungen vorliegen können.

Das Inertgas, kann ein Gas bzw. Trägergas sein, mit der Maßgabe, dass es nicht mit den Edukten oder Produkten eine Reaktion eingehen darf, insbesondere darf es nicht

20 mit der alkalischen Lösung reagieren. Kohlendioxid gilt daher nicht als Inertgas. Das Inertgas umfasst vorzugsweise Stickstoff und/oder Argon und weitere, nicht mit den Mischungen und/oder Lösungen reagierende Gase. Dies sind beispielsweise Propan etc. Generell können also auch Lösungsmittel verdampft werden, wie n-Pentan oder weitere dem Fachmann bekannte verdampfbare Lösungsmittel. Generell sind jedoch

25 nicht brennbare und ökologisch verträgliche Gase bevorzugt.

Der organofunktionelle Rest R^1 der allgemeinen Formel I umfasst jeweils unabhängig ein Rest mit 1 bis 18 C-Atome, insbesondere entspricht er jeweils unabhängig einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, einem Alkylen-

30 Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, einem Aryl-Rest mit 6, 10, 12 oder 13 C-Atomen oder einem Alkylaryl- oder Arylalkyl-Rest mit 7 bis 18 C-Atomen, bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, besonders bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest mit 3 bis 16 C-

Atomen, besser mit 3 bis 5 C-Atomen oder 6 bis 16 C-Atomen. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl- oder auch n-Pentyl-, wobei nach einer Alternative auch langkettige Alkyl-Gruppen mit 6 bis 16 C-Atomen, wie n-Hexyl-, Cyclohexyl- oder Octyl- bevorzugt sind, wobei in diesem Fall ein gewisser Gehalt an Alkohol in der Lösung zur Lösungsvermittlung der langkettigen Alkyl-Gruppen bevorzugt ist. Die genannten organofunktionellen Reste R^1 bilden dann auch die organofunktionellen Reste in den organofunktionellen Alkali-Siliconaten und deren Co-Kondensaten mit Silicaten.

- 10 Bevorzugte organofunktionelle Silane der allgemeinen Formel I sind Alkylhalogensilane, wie ein Alkyltrihalogensilan, Dialkyldihalogensilan, wie vorzugsweise Alkyltrichlorsilan, Dialkyldichlorsilan. Weiter bevorzugt sind Propyltrihalogensilan, Dipropyldihalogensilan, insbesondere Propyltrichlorsilan, Dihexyldichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Cyclohexyltrihalogensilan, wie Cyclohexyltrichlorsilan, Octyltrihalogensilan, wie
- 15 Octyltrichlorsilan um nur einige zu nennen, wobei der Fachmann auch die entsprechenden bromierten oder gemischt halogenierten Alkylhalogensilane, insbesondere umfassend Chlor und Brom, kennt und einsetzen kann.

- Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, wenn das organofunktionelle Silan der allgemeinen Formel I und das Halogensilan der Formel II in Schritt 1 in einem molaren Verhältnis von 0,5 : 10 bis 10 : 0,5 zugesetzt werden, insbesondere vorgelegt werden, vorzugsweise im Verhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1, wobei ein Verhältnis von etwa 1 : 1 bis 9 : 1 besonders bevorzugt ist. Erfindungsgemäß wird ein Verhältnis an Silan der Formel I zu Halogensilan der Formel II von etwa 1 : 1 eingesetzt,
- 25 insbesondere mit einer Schwankung von plus/minus 0,5.

- Dabei ist es alternativ oder zusätzlich zu den vorgenannten Merkmalen bevorzugt, wenn der Alkohol; insbesondere Ethanol, Methanol, Propanol, wie iso-Propanol oder n-Propanol, oder Mischungen mit mindestens zwei der Alkohole; im Schritt 1 im Verhältnis
- 30 von 1 bis 100 mol-% in Bezug auf die hydrolysierbaren Reste, d. h. in Bezug auf die Summe an Hal (Halogen-Atomen in I und II), insbesondere an Chlor-Atomen, in Mol in den allgemeinen Formeln I und II zugesetzt wird. Liegen also circa 2 mol Chlor-Atome

in der Summe in der Mischung umfassend Silane der Formel I und II vor, so werden vorzugsweise etwa 0,2 bis 2 mol Alkohol, wie vorzugsweise Ethanol, zugesetzt. Bevorzugt werden zu einem Alkyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan, die im Verhältnis von 10 : 5 bis 10 : 5 vorliegen, 1 bis 100 mol-% Ethanol in Bezug auf die Summe an Chloratomen in Mol, bevorzugt 5 bis 99 mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 95 mol-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 90 mol-%, insbesondere um 80 mol-%, zugesetzt.

Ein besonderes Merkmal des Verfahren ist es dabei, dass die Mischung aus Schritt 1 unmittelbar in Schritt 2 in eine wässrige, alkalische Lösung eingeleitet und zu einer Lösung umfassend organofunktionelle Siliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte umgesetzt wird, insbesondere wird die Mischung aus Schritt 1 portionsweise, vorzugsweise tropfenweis mittels Inertgas unmittelbar in die Lösung eingedüst oder unmittelbar in der Lösung verteilt, d. h. unterhalb der Oberfläche der Lösung wird die Mischung aus Schritt 1 eingeleitet oder eingedüst, vorzugsweise wird sie direkt stark verteilt. Eine besonders effiziente Verteilung der portionsweisen, insbesondere tropfenweise eingeleiteten Lösung wird mit einer Kombination einer pneumatischen Verteilung, d. h. durch das Inertgas, und einer mechanischen Verteilung, wie Rühren, erzielt.

Das Stoffmengenverhältnis an hydrolysierbaren Resten der Mischung aus Schritt 1 zum eingesetzten Alkalihydroxid liegt in der Regel zwischen 1 : 5 bis 5 : 1, vorzugsweise liegt es zwischen 1 : 3 bis 3 : 1, besonders bevorzugt um etwa 1 : 2 bis 2 : 1, oder auch um 1 : 1 mit einer Schwankung von plus/minus 0,5. So können auf etwa 1 mol hydrolysierbare Reste etwa 2 mol Alkalihydroxid eingesetzt werden oder nach einer alternativen Verfahrensführung auch auf etwa 2 mol hydrolysierbare Gruppen etwa 1 mol Alkalihydroxid. Bei der Zugabe zur Alkalihydroxid-Lösung umfassen die hydrolysierbaren Reste die Hal-Reste und/oder die durch Veresterung mit dem Alkohol gebildeten Alkoxygruppen, insbesondere an den Silanen der allgemeinen Formeln I und/oder II als auch gegebenenfalls an den gebildeten organofunktionellen Alkalisiliconaten, Silicaten und gegebenenfalls gebildeten Co-Kondensationsprodukten dieser.

Der Alkohol in der Lösung; insbesondere Ethanol, Methanol, Propanol, wie iso-Propanol oder n-Propanol, oder Mischungen mit mindestens zwei der Alkohole; wobei die Lösung organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte umfasst, kann gegebenenfalls entfernt werden. Dies kann vorzugsweise destillativ erfolgen. Bevorzugt ist es nicht notwendig den Alkohol aus der Lösung zu entfernen, denn die Lösung ist unmittelbar gebrauchsfertig und kann bei Bedarf einfach mit Wasser weiter verdünnt werden.

Generell kann die Lösung, insbesondere die Alkohol enthaltende Lösung, direkt bei der Herstellung auf einen Gehalt an organofunktionellen Alkalisiliconaten, Alkalisilicaten und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte von 1 bis 40 Gew.-% und alle dazwischenliegende Werte eingestellt werden - sie ist unmittelbar gebrauchsfertig - vorzugsweise kann sie auf einen Gehalt von 1 bis 30 Gew.-% eingestellt werden, alternativ auf 7 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 7 bis 30 Gew.-% oder auch um 8 bis 28 Gew.-%. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es folglich möglich hochkonzentrierte Lösungen herzustellen, die auch stabil sind, bevorzugt über 12 Monate. Bei Bedarf kann die Lösung, d. h. eine rein wässrige oder eine alkoholische Lösung, mit Wasser auf einen Gehalt an organofunktionellen Alkalisiliconaten, Alkalisilicaten und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte von 1 bis 40 Gew.-% und auf alle dazwischenliegende Werte verdünnt werden, vorzugsweise auf 1 bis 30 Gew.-%, oder alternativ auf 7 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 7 bis 30 Gew.-% oder auch um 8 bis 28 Gew.-%.

Der Gehalt hängt auch direkt mit dem eingesetzten mineralischen Baustoff und/oder der Art der Anwendung zusammen. So können für die Anwendung auf Oberflächen Lösungen mit einem geringen Gehalt geeignet sein und beispielsweise bei der Hydrophobierung in der Masse Lösungen mit einem hohen Gehalt, insbesondere bei der Hydrophobierung von Gips enthaltenden mineralischen Baustoffen. Ebenfalls können hoch konzentrierte Lösungen bevorzugt sein, wenn bereits Wasser als Anmachwasser bei der Hydrophobierung in der Masse zugesetzt wird. Generell kann der Wirkstoffgehalt auch zwischen 1 bis 10 Gew.-% in der Lösung betragen, oder je nach

Anwendung 1 bis 5 Gew.-%, 5 bis 10 Gew.-%, 10 bis 15 Gew.-%, 15 bis 20 Gew.-% oder 20 bis 30 Gew.-% oder auch 30 bis 40 Gew.-%.

Während der Herstellung der Mischung aus organofunktionellem Silan der Formel I,
 5 dem Halogensilan der Formel II und Alkohol oder Alkohol/Wasser-Mischung steigt die Temperatur reaktionsbedingt im Schritt 1 an. Verfahrensgemäß sollte die Temperatur im Schritt 1 80 °C nicht übersteigen, besonders bevorzugt soll die Temperatur 60 °C nicht übersteigen, gegebenenfalls wird gekühlt. Auch im Schritt 2 steigt die Temperatur reaktionsbedingt an, sie soll jedoch 80 °C, vorzugsweise 60 °C nicht übersteigen, d. h.
 10 gegebenenfalls wird im Schritt 2 gekühlt oder die Mischung aus Schritt 1 wird langsamer, portionsweise in die alkalische Lösung eingeleitet.

Bei der Einleitung der Mischung aus Schritt 1 in die Alkalihydroxid-Lösung können sich die organofunktionellen Alkalisiliconate, wie $\text{MO}[\text{Si}(\text{R}^1)_x\text{Y}_{((y-2)-x)}\text{O}]_a\text{M}$ der idealisierten
 15 Formel III oder $\text{MO}[\text{Si}(\text{R}^1)_x\text{O}^-_{((y-2)-x)}\text{O}]_a\text{M} + \text{M}_a$ der idealisierten Formel IIIa, Alkalisilicate, wie $\text{MO}[\text{Si}(\text{Y})_2]_b\text{OM}$ der idealisierten Formel IV, und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte bilden, insbesondere organofunktionelle Co-Kondensate von Alkalisiliconaten und Alkalisilicaten, die vorzugsweise in Form von organofunktionellen Alkalisiloxanolen vorliegen und die Alkalisilicate umfassen, wie beispielsweise gemäß
 20 der idealisiert dargestellten Formel V $\text{MO}[\text{Si}(\text{R}^1)_x\text{Y}_{((y-2)-x)}\text{O}]_a[\text{Si}(\text{Y})_2]_b\text{OM}$ oder der idealisiert dargestellten Formel Va $\text{MO}[\text{Si}(\text{R}^1)_x\text{Y}_{((y-2)-x)}\text{O}]_a[\text{Si}(\text{Y})_2]_b[\text{Si}(\text{R}^1)_x\text{Y}_{((y-2)-x)}\text{O}]_a\text{OM}$, wobei Y in den Formeln III, IIIa, IV, V und/oder Va jeweils unabhängig $\text{Y} = \text{O}_{1/2}$ in einer Siloxan-Bindung oder OM, mit M gleich ein einwertiges Alkaliion, wie Na^+ oder K^+ ; oder $\frac{1}{2}$ Erdalkaliion, wie $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, in $-\text{ONa}$, $-\text{OK}$, oder Wasserstoff für $-\text{OH}$, R^1 wie definiert,
 25 mit a und b unabhängig voneinander größer gleich 1 und jeweils unabhängig $x = 1$ oder 2 und $y = 4$, bevorzugt ist $x = 1$. Vorzugsweise können a und b größer gleich 2, wie zwischen 2 bis 30 sein. Wobei sowohl die organofunktionellen Alkalisiliconate, die Alkalisilicate und gegebenenfalls die Co-Kondensationsprodukte sowohl lineare, cyclische, verzweigte und/oder raumvernetzte Strukturen aufweisen können, da sie aus
 30 di-, tri- und tetrafunktionellen hydrolysierbaren Silanen abgeleitet sind.

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, in dem die Mischung aus Schritt 1 für die Durchführung von Schritt 2 mittels einer Dosiervorrichtung, die im einfachsten Fall ein Regelorgan aufweist, wie ein Absperrorgan bzw. einen Absperrhahn, gegebenenfalls in Gegenwart von Inertgas, insbesondere einem unter Druck stehendem Inertgas, vorzugsweise oberhalb von 1 bar bis 10 bar, portionsweise, insbesondere tropfenweise, einer Vorrichtung mit Einleitungsmittel zugeführt wird, wobei das Einleitungsmittel vorzugsweise ein Einleitungsrohr oder – Schlauch ist, und die Vorrichtung mit Inertgas, insbesondere im Lumen mit Inertgas, überlagert ist, und das Ende des Einleitungsmittels, insbesondere des Einleitungsrohres oder –

5 schlauches, in die alkalische Lösung eingetaucht ist, oder, dass die Mischung aus Schritt 1 für die Durchführung von Schritt 2 in eine Dosiervorrichtung überführt wird und mit Inertgas überlagert wird, insbesondere mit einem unter Druck stehenden Inertgas, vorzugsweise mit einem Druck von 1 bar bis 10 bar, aus der Dosiervorrichtung wird die Mischung aus Schritt 1 portionsweise,

15 insbesondere tropfenweise, in eine Vorrichtung mit Einleitungsmittel gegeben, insbesondere ist das Einleitungsmittel ein Einleitungsrohr oder – Schlauch, wobei die Vorrichtung mit Inertgas überlagert ist, und das Ende des Einleitungsmittels, insbesondere des Einleitungsrohres oder –schlauches, in die alkalische Lösung eingetaucht ist. Ebenso kann es noch zweckmäßig sein, wenn das Ende des

20 Einleitungsmittelsknapp unter der Oberfläche eingetaucht ist, besonders bevorzugt ist es möglichst tief in die Lösung eintaucht.

Dabei ist es weiter bevorzugt, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, dass ein Inertgasstrom, beispielsweise ein Stickstoff- und/oder Argonstrom, geteilt wird und ein

25 Teil des Inertgases in die Dosiervorrichtung, insbesondere über die Gaszuleitung, und ein Teil des Inertgases in die Vorrichtung mit Einleitungsmittel, insbesondere über die Gaszuleitung, überführt wird. Vorzugsweise ist das Einleitungsmittel ein Einleitungsrohr und/oder –schlauch. Vorzugsweise ist der Inertgasstrom an den beiden genannten Gaszuleitungen gekoppelt, um die Dosierung und die Verfahrensführung wirtschaftlich

30 zu gestalten.

Zusätzlich oder alternativ zu einem oder mehreren vorgenannten Merkmalen ist es weiter bevorzugt, wenn die Mischung aus Schritt 1 mittels der Dosiervorrichtung portionsweise in die Vorrichtung mit Einleitungsmittel überführt wird, d. h. vorzugsweise in das Einleitungsrohr, und dort mittels des Inertgases durch das Einleitungsmittel, insbesondere Einleitungsrohr, in die alkalische Lösung gedrückt wird, vorzugsweise wird die Mischung aus Schritt 1 jeweils tropfenweise unmittelbar in die Lösung gedrückt, besonders vorzugsweise wird die Mischung aus Schritt 1 durch das Inertgas unmittelbar in die Lösung eingedüst, weiter bevorzugt wird die Mischung aus Schritt 1 durch das Inertgas unter Druck in die Lösung eingedüst. Dabei sind die Tropfen bevorzugt jeweils durch das Inertgas voneinander separiert. Zusätzlich kann die Verteilung und Verdünnung der Mischung 1 aus Schritt 1 am Ende des Einleitungsmittels in der wässrigen Alkalihydroxid-Lösung durch intensives Rühren weiter unterstützt werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Lösung erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die einen definierten Alkoholgehalt aufweist und/oder die vorzugsweise Co-Kondensationsprodukte von organofunktionellen Alkalisiliconaten mit Silicaten aufweist. Der Alkohol-Gehalt der Lösung kann vorzugsweise zwischen 1 Gew.-ppm und 25 Gew.-% betragen, bevorzugt zwischen 10 Gew.-ppm und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 100 Gew.-ppm und 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Höhere Mengen an Alkohol können die Solubilisierung von längerkettigen organofunktionellen Resten R^1 unterstützen, niedrigere Mengen an Alkohol können einen höheren Flammpunkt der Lösung bedingen.

Bevorzugte Alkoholgehalten in der Lösung umfassend organofunktionelle Alkalisiliconate, Silikate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte können im Bereich von 10 Gew.-ppm und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 100 Gew.-ppm und 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, liegen. Dabei kann der Alkoholgehalt vor der Verarbeitung auch durch Zugabe von Wasser weiter gesenkt werden. Eine erfindungsgemäße Lösung kann optional freie Chloride und optional freien Alkohol umfassen, wobei aber die organofunktionellen Alkalisiliconate und Alkalisilicate

im Wesentlichen frei von Halogeniden, wie Chloriden, sind und auch im Wesentlichen frei von Alkoxygruppen sind. Entsprechendes gilt für gegebenenfalls erhaltene Co-Kondensationsprodukte.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Lösung oder einer Lösung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere einer Lösung mit einem Gehalt an Alkohol, vorzugsweise zur Hydrophobierung der Oberfläche mineralischer Baustoffe oder zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen in der
- 10 Masse. Dabei kann die Verwendung der Lösung zur Hydrophobierung eines Teils des mineralischen Baustoffes oder auch zur Hydrophobierung des gesamten mineralischen Baustoffes, jeweils umfassend Beton, Estrich, Putz, Gips, Mörtel, Lehm, Ton, Sand, Keramik, Terracotta, Kalksandstein Naturstein, wie Sandstein, Marmor, Granit sowie Artikel daraus oder Artikel enthaltend diese, wie Formteile, die beispielsweise Rohre,
- 15 Ziegel, Bodenplatten, Wände, Gartenkübel, Dachziegel sowie weitere übliche, dem Fachmann bekannte mineralische Baustoffe und Artikel aus diesen Baustoffen umfassen.

- Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Anlage, insbesondere zur Durchführung
- 20 eines erfindungsgemäßen Verfahrens, die eine Dosiereinrichtung umfassend ein Regelorgan aufweist, und a) die Dosiereinrichtung umfasst einen ersten Behälter mit einer Gaszuleitung und/oder einer Zuleitung oder b) die Anlage umfasst eine Dosiereinrichtung umfassend ein Regelorgan; einen Reaktor Schritt 1 mit einer Zuleitung für Edukte und gegebenenfalls einer Gaszuleitung für Inertgas, wobei die
- 25 Dosiereinrichtung mit einer Vorrichtung verbunden ist, die ein Einleitungsmittel, Einleitungsrohr und/oder -schlauch und einen zweiten Behälter aufweist, wobei der zweite Behälter, ein Lumen und eine Gaszuleitung aufweist und mit dem Einleitungsmittel, insbesondere Einleitungsrohr oder -schlauch, verbunden ist, wobei das Einleitungsmittel mit seinem Ende in einen Reaktor Schritt 2 eingeführt ist. Dabei ist
- 30 es ausreichend, wenn der zweite Behälter bzw. das Lumen, geeignet ist ein Mischen von Inertgas und der Mischung aus Schritt 1 zu ermöglichen, d. h. der zweite Behälter kann auch eine Art Erweiterung am Einleitungsmittel oder eine Mischkammer sein. Das

Einleitungsmittel kann ein Einleitungsrohr, einen Einleitungsschlauch, eine Kapillare oder auch eine Hohlnadel umfassen. Dem Fachmann ist klar, dass das die Vorrichtung mit Einleitungsmittel auch eine Vielzahl an Einleitungsmitteln, beispielsweise 2 bis 100, die gegebenenfalls über Regelorgane angesteuert werden, aufweisen kann.

5

Weiter kann es bevorzugt sein, wenn in der Anlage die Mischung aus Schritt 1 mit dem Regelorgan, gegebenenfalls aus dem ersten Behälter oder dem Reaktor Schritt 1, definiert in das Lumen des zweiten Behälters überführbar ist, und mittels des über die Gaszuleitung zugeführten Inertgases über das Einleitungsmittel, wobei das Einleitungs-
10 mittel vorzugsweise ein Einleitungsrohr oder –schlauch ist, dessen Ende in die Alkalihydroxid-Lösung im Reaktor Schritt 2 eintaucht, in die Lösung einleitbar ist, insbesondere in die Lösung eindüsbar ist. Dabei ist die Länge des Einleitungsmittels vorzugsweise so bemessen, dass das Ende deutlich in die Lösung eintaucht, besonders bevorzugt ist, dass das Ende möglichst tief in die Lösung eintaucht.

15

Erfindungsgemäß ist es ausreichend, wenn der zweite Behälter ein Lumen aufweist, das es erlaubt die Mischung aus Schritt 1 portions-, vorzugsweise tropfenweise, in Gegenwart eines Inertgases in das Einleitungsmittel einzubringen bzw. zu überführen, so dass die einzelnen Portionen oder Tropfen im Wesentlichen separiert durch das
20 Inertgas in die Lösung im Reaktor des Schrittes 2 eingedrückt oder eingedüst werden können. Es kann daher ausreichend sein, wenn der zweite Behälter nur eine Art Erweiterung im Einleitungsmittel mit Gaszuleitung darstellt.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Anlage näher, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu
25 beschränken.

Figur 1: Anlage mit Dosiervorrichtung und Vorrichtung mit Einleitungsmittel, wobei das Einleitungsmittel ein Einleitungsrohr ist.

30

Figur 2: Anlage umfassend einen Reaktor Schritt 1 und Dosiervorrichtung mit Regelorgan und Zuleitung 1.1 und Vorrichtung mit Einleitungsrohr in Reaktor Schritt 2.

Beispiel 1:

Herstellung einer 8 % wässrigen Lösung aus K-Propylsiliconat und K-Silicat

In einem 250-ml-Rundkolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr wurden 100 g
5 eines 1 : 1-Gemisches (bezogen auf die molare Zusammensetzung) aus
Propyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden
langsam 10 g Ethanol zugegeben. Die Temperatur stieg bei der Zugabe an, durfte aber
nicht über 60 °C steigen. Bei Bedarf wurde gegengekühlt. Nach vollständiger Zugabe
des Ethanols wurde für weitere 10 min gerührt und die erhaltene Mischung wurde direkt
10 weiterverwendet.

In einem 500-ml-Rundkolben (5) mit Gaseinleitungsrohr (2.2) ohne Fritte wurden 300 g
40 % wässrige KOH vorgelegt. In einem Tropftrichter (1) mit N₂-Anschluss (1.4) wurden
50 g des Produktes aus dem ersten Reaktionsschritt vorgelegt. Das Produkt wurde nun
15 langsam, unter kräftigem Rühren, über das Gaseinleitungsrohr (2.2) zur wässrigen
Lauge (4) gegeben. Dabei wird der N₂-Strom so geteilt, dass ein Teil auf den Inhalt des
Tropftrichters (1) drückt, der andere Teil die Öffnung des Tropftrichters (1.1 in 3 der
Vorrichtung 2) umspült. Beide Ströme werden im Gaseinleitungsrohr (2.2) wieder
vereinigt. Während der Zugabe stieg die Temperatur an. Sollte sie über 60 °C
20 ansteigen, sollte gegengekühlt werden. Nach vollständiger Zugabe wurde weitergerührt
bis eine klare Lösung entstand.

²⁹Si-NMR (100 MHz, D₂O): δ = -46 (CH₃CH₂CH₂Si(O⁻)₃), -71 (Si(O⁻)₄).

Beispiel 2:

25 Herstellung einer 11 % wässrigen Lösung aus K-Propylsiliconat und K-Silicat

In einem 250-ml-Rundkolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr wurden 100 g
eines 1 : 1-Gemisches (bezogen auf die molare Zusammensetzung) aus
Propyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden
30 langsam 10 g Ethanol zugegeben. Die Temperatur stieg bei der Zugabe an, sollte aber
nicht über 60 °C ansteigen. Bei Bedarf wurde gegengekühlt. Nachvollständiger Zugabe

des Ethanols wurde für weitere 10 min gerührt und die erhaltene Mischung direkt weiterverwendet.

In einem 500-ml-Rundkolben (5) mit Gaseinleitungsrohr (2.2) ohne Fritte wurden 440 g
5 50 % wässrige KOH vorgelegt. In einem Tropftrichter (1) mit N₂-Anschluss (1.4) wurden
100 g des Produktes aus dem ersten Reaktionsschritt vorgelegt. Das Produkt wurde
nun langsam, unter kräftigem Rühren, über das Gaseinleitungsrohr (1.4) zur wässrigen
Lauge (4) gegeben. Dabei wurde der N₂-Strom so geteilt, dass ein Teil (1.4) auf den
Inhalt des Tropftrichters (1) drückt, der andere Teil (2.5) die Öffnung des Tropftrichters
10 (1.1 in 3 der Vorrichtung 2) umspült. Beide Ströme wurden im Gaseinleitungsrohr (2.2)
wieder vereinigt. Während der Zugabe stieg die Temperatur an. Lag sie über 60 °C,
wurde gegengekühlt. Nach vollständiger Zugabe wurde weitergerührt bis eine klare
Lösung entstand.

²⁹Si-NMR (100 MHz, D₂O): δ = -45,6 (CH₃CH₂CH₂Si(O⁻)₃), -70,5 (Si(O⁻)₄).

3. Vergleichsbeispiel:

Herstellung einer 8 % wässrigen Lösung aus K-Propylsiliconat und K-Silicat

In einem 250-ml-Rundkolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr wurden 100 g
20 eines 1 : 1-Gemisches (bezogen auf die molare Zusammensetzung) aus
Propyltrichlorsilan und Tetrachlorsilan vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden
langsam 10 g Ethanol zugegeben. Die Temperatur stieg bei der Zugabe an. Sie sollte
aber nicht über 60 °C steigen. Bei Bedarf wurde gegengekühlt. Nach vollständiger
Zugabe des Ethanols wurde für weitere 10 min gerührt und die erhaltene Mischung
25 direkt weiterverwendet.

In einem 500-ml-Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr (2.2) ohne Fritte wurden 300 g
40 % wässrige KOH vorgelegt. In einem Tropftrichter (1) ohne N₂-Anschluss wurden 50
g des Produktes aus dem ersten Reaktionsschritt vorgelegt. Das Produkt wurde nun
30 langsam, unter kräftigem Rühren, über das Gaseinleitungsrohr (2.2) zur wässrigen
Lauge gegeben. Die Zugabe musste bereits nach wenigen Millilitern unterbrochen
werden, da die Zuleitungen verstopften.

4. Vergleichsbeispiel:

Methylsiliconat-Lösung 34-%ig.

Ausprüfungen der Reaktionsprodukte aus Beispiel 1

- 5 Die Reaktionsprodukte aus Beispiel 1 wurden ohne weitere Reinigung oder Verdünnung verwendet. Massive Ziegelwürfel aus Poroton Vollziegel mit einer Kantenlänge von 50 mm sowie Betonwürfel aus Beton nach DIN EN 1045 mit einer Kantenlänge von 50 mm wurden bei 25 °C und 60 % Feuchte für 24 h konditioniert und anschließend 5 s in die Lösungen aus Beispielen 1 bzw. 2 getaucht. Anhaftende Feuchtigkeit wurde durch
10 leichtes Abtupfen der Oberflächen mit einem Zellstofftuch entfernt. Anschließend wurden die behandelten Probekörper bei 25 °C und 60 % Feuchte für 14 Tage so gelagert, dass Luft von allen Seiten hinzutreten konnte. An diesen Probekörpern wurde die Reduktion der Wasseraufnahme in Anlehnung an DIN EN 13580 bestimmt.
- 15 Dabei wurde die prozentuale Reduktion durch Vergleich mit einem unbehandelten Probekörper gleicher Art berechnet (Tabelle 1a). Die folgende Tabelle 1a zeigt Verbrauchsmengen sowie Reduktion der Wasseraufnahme unterschiedlicher Materialien.

Untergrund	Auftragsmenge [g/m ²]	Reduktion der Wasseraufnahme [%]
Ziegel	313	89,2
Beton	167	82,5

20 Tabelle 1a: Reduktion der Wasseraufnahme von Ziegel und Beton.

- Außerdem wurden Ziegel als Probekörper mit einer Lösung aus Beispiel 1 sowie mit einer Methylsiliconatlösung (4. Vergleichsbeispiel) wie vorstehend beschrieben behandelt. Anschließend erfolgte eine Lagerung in KOH. Die folgende Tabelle 1a zeigt
25 Verbrauchsmengen sowie Reduktion der Wasseraufnahme unterschiedlicher Materialien.

auf Ziegel	Auftrags- menge [g/m ²]	Reduktion der Wasser- aufnahme [%]	Reduktion der Wasseraufnahme [%] nach Lagerung in KOH ¹	Eindringtiefe [mm]
Bsp. 1	313	89,2	68,1	1,5-2,6
4. Vergleichs- beispiel	307	84	7,1	2-2,5

Tabelle 1b: Reduktion der Wasseraufnahme von Ziegel Bsp. 1 und Methylsiliconat.

¹ Lagerung in KOH, 24 h in Analogie zu DIN EN 13580.**Ausprüfung der Reaktionsprodukte aus Beispiel 2**

- 5 Es wurden zylinderförmige Gipsprobekörper aus einem handelsüblichen Gips der Firma Knauf mit einem Wasser : Gips Verhältnis von 0,5 hergestellt. Zur wässrigen Gipschlurry wurde 3 w% (rel. zum Gipspulver) des Reaktionsproduktes aus Beispiel 2 gegeben. Die Gipsprobekörper hatten einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von 25 mm und wurden in PE-Schalungen gegossen. Die Gipspropekörper wurden für 28 Tage bei
- 10 25 °C und 60 % rel. Feuchte ausgehärtet, nach 2 Tagen bei diesen Bedingungen wurde entschalt, anschließend wurde so gelagert, dass Luft von allen Seiten frei zirkulieren konnte. Die Wasseraufnahme wurde in Anlehnung an DIN EN 520 bestimmt, die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Probekörper	Wasseraufnahme [%]
unbehandelte Referenz	23,8
Gipsprobekörper + 3 w% Produkt aus Beispiel 2	11,8 (Klasse H3)

- 15 Tabelle 2: Wasseraufnahme von Gipsprobekörper.

Ausführungsbeispiel Anlage:

- Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage 0 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit einer Dosiereinrichtung 1 und einem Regelorgan 1.2, das die
- 20 portionsweise Dosierung der Mischung aus Schritt 1 in das Einleitungsmittel 2.2 erlaubt.

Die Dosiervorrichtung 1 kann ebenfalls umfassen a) einen ersten Behälter 1.3 mit einer Gaszuleitung 1.4 und/oder einer Zuleitung (1.5, wie in Figur 1 dargestellt oder b) die Anlage umfasst eine Dosiervorrichtung 2 (Figur 2) mit Regelorgan 1.2 und umfasste einen Reaktor Schritt 1 (7) mit einer Zuleitung für Edukte 8 und gegebenenfalls einer Zuleitung für Inertgas 6. Die Dosiereinrichtung 1 ist mit einer Vorrichtung 2 verbunden, die ein Einleitungsmittel 2.2 aufweist, das üblicherweise ein Einleitungsrohr 2.2 oder ein Einleitungsschlauch 2.2 sein kann. Ferner weist die Vorrichtung 2 einen sogenannten zweiten Behälter 2.1 auf, dessen Zweck, der einer Art Mischkammer von Inertgas und Portionen oder Tropfen der Mischung aus Schritt 1 ist. Dazu hat der zweite Behälter 2.1 ein Lumen 3 und eine Gaszuleitung 2.5 und ist mit dem Einleitungsmittel 2.2, insbesondere Einleitungsrohr oder -schlauch 2.2 verbunden, wobei das Einleitungsmittel mit seinem Ende 2.3 in einen Reaktor Schritt 2 (5) eingeführt ist. Dabei ist die Länge des Einleitungsmittels so bemessen, dass das Ende 2.3 in die Lösung 4 eintaucht. Vorzugsweise ist das Ende möglichst tief der Lösung 4 eingetaucht.

In den Figuren 1 und 2 ist schematisch dargestellt, dass es bei einer erfindungsgemäßen Anlage 0 darauf ankommt, dass sie dazu geeignet ist, die Mischung aus Schritt 1 mit einem Regelorgan 1.2, das gegebenenfalls mit dem ersten Behälter 1.3 oder dem Reaktor Schritt 1 (7) verbunden ist, vorzugsweise mittels einer Zuleitung 1.1, definiert in das Lumen 3 des zweiten Behälters 2.1 zu überführen. Dort wird die Mischung aus Schritt 1 mit Inertgas überlagert und die einzelnen Tropfen werden quasi vom Inertgas separiert. Es ist daher wichtig, dass das Einleitungsmittel vorzugsweise einen Durchmesser hat oder derart beschaffen ist, dass ein Ineinanderlaufen der Portionen oder Tropfen in dem Einleitungsmittel selbst bei zügiger Dosierung verhindert wird. Ferner ist eine Gaszuleitung 2.5 mit dem Behälter 2.1 verbunden. Der Behälter 2.1 kann über eine Art Sammelvorrichtung 2.4 bspw. in Art eines Trichters, verfügen, die sich oberhalb des Einleitungsmittels 2.2 befindet. Das Einleitungsmittel ist vorzugsweise ein starres Rohr oder eine Kapillare 2.2, deren unteres Ende 2.3 so weit in den Reaktor 5 eingeführt ist, dass das Ende 2.3 bei Durchführung des Verfahrens in die Lösung 4 eingetaucht ist. Dabei kann zweite Behälter 2.1 ein Lumen 3 aufweisen, das es erlaubt die Mischung aus Schritt 1 bspw. tropfenweise in Gegenwart von Stickstoff in das Einleitungsrohr separiert einzubringen und unmittelbar in die Lösung im Reaktor des

Schrittes 2 einzudüsen. Es kann daher ausreichend sein, wenn der zweite Behälter 2.1 eine Art Erweiterung im Einleitungsmittel 2.2 mit Gaszuleitung 2.5 darstellt.

Bezugszeichenliste:

	0	Anlage
	1	Dosiervorrichtung
	1.1	Zuleitung
5	1.2	Regelorgan
	1.3	erster Behälter
	1.4	Gaszuleitung
	1.5	Zuleitung
	2	Vorrichtung mit Einleitungsmittel
10	2.1	zweiter Behälter
	2.2	Einleitungsmittel, insbesondere Einleitungsrohr/-schlauch
	2.3	Ende Einleitungsmittel
	2.4	Sammelvorrichtung
	2.5	Gaszuleitung
15	3	Lumen
	4	Lösung
	5	Reaktor Schritt 2
	6	Zuleitung (Inertgas)
	7	Reaktor Schritt 1
20	8	Zuleitung (Edukte)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silikate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte,
umfassend die Schritte

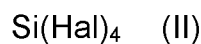
1) Herstellen einer Mischung umfassend mindestens ein organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel I, mindestens ein Halogensilan der Formel II und Alkohol, indem

- mindestens ein organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel I



mit R^1 unabhängig ein organofunktioneller Rest, mit hydrolysierbarem Rest Hal, der unabhängig Chlor oder Brom ist, x ist gleich 1 oder 2 und y gleich 4, und

- mindestens ein Halogensilan der Formel II



mit hydrolysierbarem Rest Hal, der unabhängig gleich Chlor oder Brom ist, und mindestens ein Alkohol und gegebenenfalls Wasser umgesetzt werden,

2) Einleiten der umgesetzten Mischung aus Schritt 1 in Gegenwart von Inertgas in eine wässrige Alkalihydroxid Lösung, wobei das Inertgas im Verfahren so zugeführt wird, dass es die Mischung aus Schritt 1 portionsweise unmittelbar in die wässrige alkalische Lösung einbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mischung in Schritt 1 und/oder die Lösung im Schritt 2 intensiv gerührt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 ,

dadurch gekennzeichnet,

dass der organofunktionelle Rest R^1 jeweils unabhängig 1 bis 18 C-Atome umfasst, insbesondere entspricht er jeweils unabhängig einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, einem Alkylen-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, einem Aryl-Rest mit 6, 10, 12 oder 13 C-Atomen oder einem Alkylaryl- oder Arylalkyl-Rest mit 7 bis 18 C-Atomen, bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, besonders bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest mit 3 bis 16 C-Atomen, besser mit 3 bis 5 C-Atomen oder 6 bis 16 C-Atomen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 2 eine Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate, Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte erhalten wird, wobei die organofunktionellen-Gruppen des Siliconats unabhängig R^1 entsprechen, wie definiert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organofunktionelle Silan der allgemeinen Formel I und das Halogensilan der Formel II in Schritt 1 in einem molaren Verhältnis von 0,5 : 10 bis 10 : 0,5 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in Verhältnis von 1 bis 100 mol-% in Bezug auf die hydrolysierbaren Reste in Mol zu gesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mischung aus Schritt 1 unmittelbar in Schritt 2 in eine wässrige, alkalische
Lösung eingeleitet und zu einer Lösung umfassend organofunktionelle Siliconate,
Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte umgesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperatur im Schritt 1 und/oder im Schritt 2 80 °C, vorzugsweise 60 °C
nicht übersteigt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Alkohol aus der Lösung umfassend organofunktionelle Alkali-Siliconate,
Silicate und gegebenenfalls deren Co-Kondensationsprodukte entfernt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil an organofunktionellen Siliconat, Silikat und deren Co-
Kondensationsprodukten in der Lösung zwischen 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der Lösung, liegt, wobei gegebenenfalls der Gehalt durch
Zugabe von Wasser eingestellt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Alkohol umfasst Ethanol, Methanol, Propanol, wie iso-Propanol oder n-
Propanol, oder Mischungen umfassend mindestens zwei der Alkohole, wobei der
Alkohol-Gehalt in der Lösung vorzugsweise zwischen 1 Gew.-ppm und 25 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Inertgas Stickstoff und/oder Argon umfasst
oder weitere, nicht mit den Mischungen und/oder Lösungen reagierende Gase.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,

5 dadurch gekennzeichnet,

- dass die Mischung aus Schritt 1 für die Durchführung von Schritt 2 mittels einer
Dosiervorrichtung (1) gegebenenfalls in Gegenwart von Inertgas, portionsweise,
insbesondere tropfenweise, einer Vorrichtung (2) mit Einleitungsmittel (2.2)
zugeführt wird, die mit Inertgas (3) überlagert ist, und dessen Ende (2.3) in die
10 alkalische Lösung eingetaucht ist oder

- dass die Mischung aus Schritt 1 für die Durchführung von Schritt 2 in eine
Dosiervorrichtung (1) überführt wird und mit Inertgas überlagert wird, aus der
Dosiervorrichtung (1) wird die Mischung aus Schritt 1 portionsweise, insbesondere
tropfenweise, in eine Vorrichtung (2) mit Einleitungsmittel (2.2) gegeben, die mit
15 Inertgas (3) überlagert ist, und dessen Ende (2.3) in die alkalische Lösung
eingetaucht ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass ein Inertgasstrom geteilt wird und ein Teil des Inertgases in die
Dosiervorrichtung (1; 1.4) und ein Teil des Inertgases in die Vorrichtung (2, 2.5) mit
Einleitungsmittel überführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass die Mischung aus Schritt 1 mittels einer Dosiervorrichtung (1) portionsweise in
eine Vorrichtung mit Einleitungsmittel überführt wird und dort mittels des Inertgases
durch das Einleitungsmittel in die alkalische Lösung gedrückt wird, insbesondere
jeweils tropfenweise, vorzugsweise wird die Mischung aus Schritt 1 durch das
30 Inertgas in die Lösung eingedüst, besonders vorzugsweise wird die Mischung aus
Schritt 1 durch das Inertgas unter Druck in die Lösung eingedüst.

16. Lösung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie gegebenenfalls Co-Kondensationsprodukte von organofunktionellen Alkalisiliconaten mit Silicaten und/oder einen definierten Alkoholgehalt aufweist.

5

17. Verwendung einer Lösung erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder einer Lösung nach Anspruch 16 zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen, insbesondere zur Hydrophobierung der Oberfläche mineralischer Baustoffe oder zur Hydrophobierung von mineralischen Baustoffen in der Masse, wobei die mineralischen Baustoffe Beton, Estrich, Gips, Putz, Mörtel, Lehm, Ton, Ziegel, Sand, Keramik, Terracotta, Kalksandstein Naturstein, wie Sandstein, Marmor, Granit umfassen.

10

18. Anlage (0) zur Durchführung eines Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dosiereinrichtung (1) umfassend ein Regelorgan (1.2) aufweist, und

a) die Dosiereinrichtung (1) umfasst einen ersten Behälter (1.3) mit einer Gaszuleitung (1.4) und/oder einer Zuleitung (1.5) oder

b) die Anlage (0) umfasst eine Dosiereinrichtung (1) umfassend ein Regelorgan (1.2), einen Reaktor Schritt 1 (7) mit einer Zuleitung für Edukte (8) und gegebenenfalls einer Zuleitung für Inertgas (6),

15

20

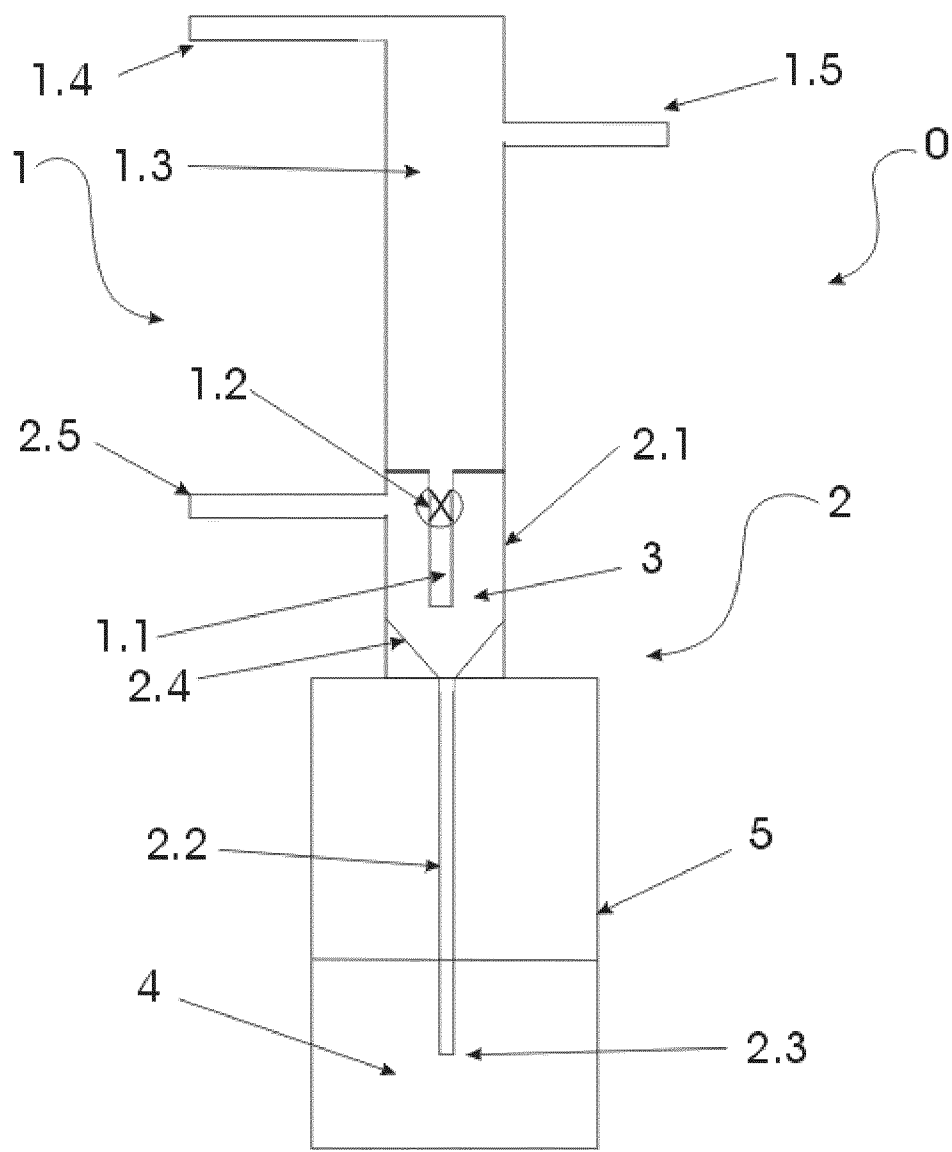
wobei die Dosiereinrichtung (1) mit einer Vorrichtung (2) verbunden ist, die ein Einleitungsmittel (2.2) und einen zweiten Behälter (2.1) aufweist, wobei der zweite Behälter (2.1) ein Lumen (3) und eine Gaszuleitung (2.5) aufweist und mit dem Einleitungsmittel (2.2) verbunden ist, wobei das Einleitungsmittel (2.2) mit seinem Ende (2.3) in einen Reaktor Schritt 2 (5) eingeführt ist.

25

19. Anlage (0) nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Schritt 1 mit dem Regelorgan (1.2), gegebenenfalls aus dem ersten Behälter (1.3) oder dem Reaktor Schritt 1 (7), definiert in das Lumen (3)

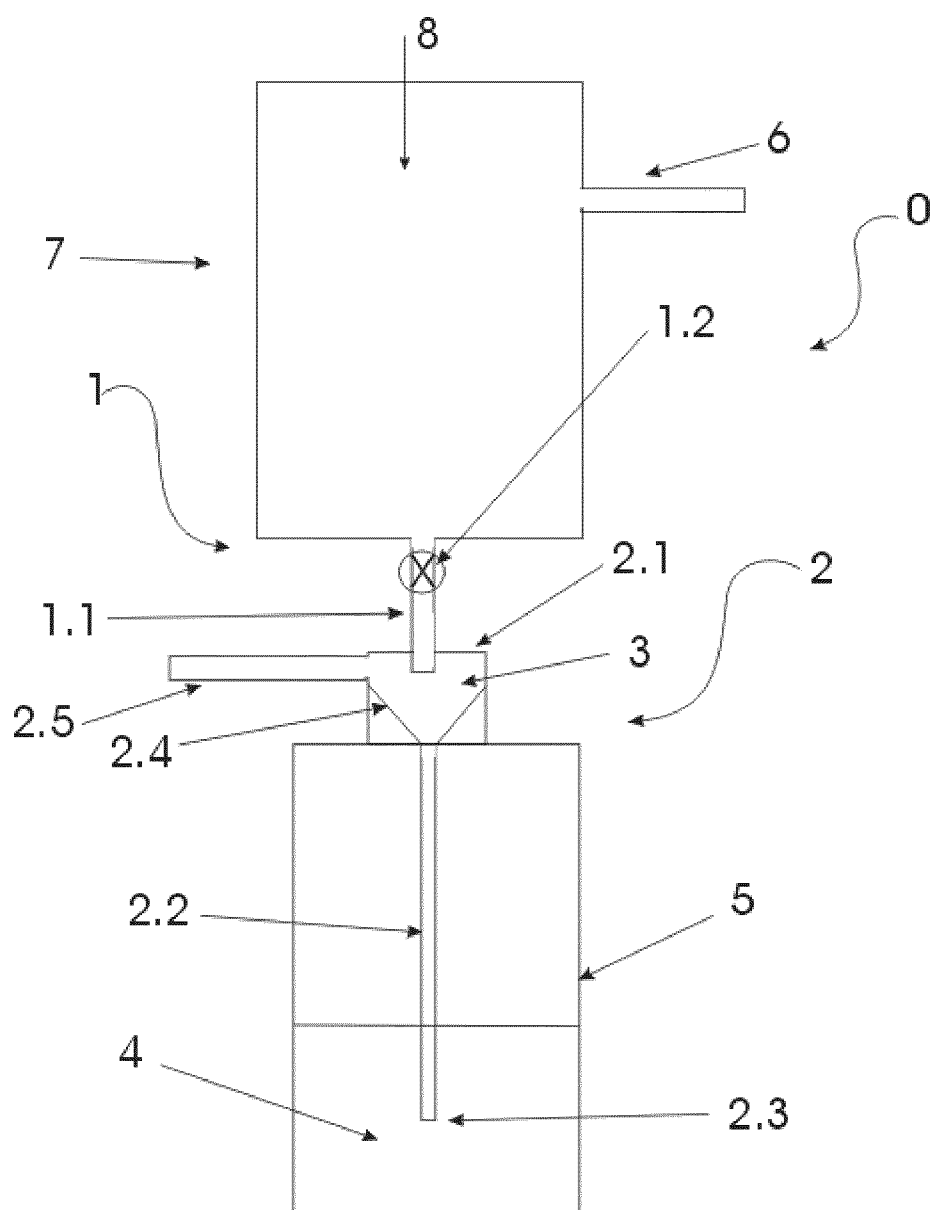
30

des zweiten Behälters (2.1) überführbar ist, und mittels des über die Gaszuleitung (2.5) zugeführten Inertgases über das Einleitungsmittel (2.2) dessen Ende (2.3) in die Lösung (4) im Reaktor Schritt 2 (5) eintaucht, in die Lösung einleitbar ist, insbesondere in die Lösung (4) eindüsbar ist.



Figur 1

2/2



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F7/18 C09K3/18 B01J19/18 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) C07F C09K B01J		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 252 569 A (ROEDEL GEORGE F) 24 February 1981 (1981-02-24) cited in the application the whole document	1
A	----- WO 02/083808 A2 (VIONNET JACQUES [CH]; HIRSBRUNNER PIERRE [CH]; HORMAN IAN [CH]) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application the whole document	1
A	----- JP 49 014535 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 8 February 1974 (1974-02-08) the whole document -----	1,16
☐ 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 12 April 2012	Date of mailing of the international search report 24/04/2012	
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 Rinkel, Bert	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4252569	A	24-02-1981	NONE

WO 02083808	A2	24-10-2002	BR 0208936 A 10-10-2006
		EP 1253178 A1 30-10-2002	
		MA 26237 A1 01-08-2004	
		US 2003021904 A1 30-01-2003	
		WO 02083808 A2 24-10-2002	
		ZA 200400660 A 27-01-2005	

JP 49014535	A	08-02-1974	JP 1046884 C 28-05-1981
		JP 49014535 A 08-02-1974	
		JP 55040631 B 18-10-1980	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F7/18 C09K3/18 B01J19/18 ADD.														
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC														
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C09K B01J														
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, CHEM ABS Data														
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 4 252 569 A (ROEDEL GEORGE F) 24. Februar 1981 (1981-02-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 02/083808 A2 (VIONNET JACQUES [CH]; HIRSBRUNNER PIERRE [CH]; HORMAN IAN [CH]) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 49 014535 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 8. Februar 1974 (1974-02-08) das ganze Dokument</td> <td>1,16</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	A	US 4 252 569 A (ROEDEL GEORGE F) 24. Februar 1981 (1981-02-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1	A	WO 02/083808 A2 (VIONNET JACQUES [CH]; HIRSBRUNNER PIERRE [CH]; HORMAN IAN [CH]) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1	A	JP 49 014535 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 8. Februar 1974 (1974-02-08) das ganze Dokument	1,16
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
A	US 4 252 569 A (ROEDEL GEORGE F) 24. Februar 1981 (1981-02-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1												
A	WO 02/083808 A2 (VIONNET JACQUES [CH]; HIRSBRUNNER PIERRE [CH]; HORMAN IAN [CH]) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1												
A	JP 49 014535 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 8. Februar 1974 (1974-02-08) das ganze Dokument	1,16												
☐ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts												
12. April 2012		24/04/2012												
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 Rinkel, Bert												

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4252569	A	24-02-1981	KEINE

WO 02083808	A2	24-10-2002	BR 0208936 A 10-10-2006
			EP 1253178 A1 30-10-2002
			MA 26237 A1 01-08-2004
			US 2003021904 A1 30-01-2003
			WO 02083808 A2 24-10-2002
			ZA 200400660 A 27-01-2005

JP 49014535	A	08-02-1974	JP 1046884 C 28-05-1981
			JP 49014535 A 08-02-1974
			JP 55040631 B 18-10-1980
