



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 000 614.1**

(22) Anmeldetag: **04.02.2009**

(43) Offenlegungstag: **05.08.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 41/61** (2006.01)  
**C04B 41/45** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE**

(72) Erfinder:  
**Friedel, Manuel, Dr., Zürich, CH; Ljesic,  
Spomenko, 79618 Rheinfelden, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Fluorfreie Zusammensetzung zur wasserabweisenden Beschichtung von Oberflächen mit verbesserten Abperleigenschaften**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine fluorfreie Zusammensetzung zur Hydrophobierung poröser mineralischer Substrate und zur Erzeugung eines Abperleffekts auf der Oberfläche des Substrats, wobei die Zusammensetzung auf

- mindestens einem hydrophobierenden Wirkstoff und
- mindestens einem hydrophoben Metalloxid basiert.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung auf der Basis von Alkylalkoxysilanen und/oder Alkylalkoxysiloxanen zur Hydrophobierung von porösen mineralischen Substraten und zur Ausstattung von porösen mineralischen Substraten mit Abperleigenschaften, deren Herstellung und deren Verwendung für den Schutz von Bauten. Alkylalkoxysilane und -siloxane werden nachfolgend auch kurz als hydrophobierender Wirkstoff oder als Silansysteme, oligomere Silansysteme bzw. Silanoligomere bezeichnet.

**[0002]** Es ist lange bekannt, dass Alkylketten tragende Silanverbindungen hydrophobierende Eigenschaften auf porösen mineralischen Stoffen erzeugen können. So zeichnen sich insbesondere monomere, kürzerkettige Alkylalkoxysilane durch eine gute Tiefenimprägnierung aus (EP 0 101 816).

**[0003]** Oligomere Silansysteme, wie Alkylalkoxysiloxane, haben Vorteile hinsichtlich ihrer Verwendung als Hydrophobiermittel, da sie bei der Anwendung weniger flüchtige organische Verbindungen (VOC) freisetzen als monomere Silansysteme.

**[0004]** Ferner ist bekannt Bautenschutzmittel in Form einer Lösung oder einer flüssigen oder pastösen bzw. cremartigen, d. h. hochviskosen Emulsion anzuwenden (u. a. EP 0 814 110, EP 1 205 481, EP 1 205 505, WO 06/081891).

**[0005]** Ein von Anwendern häufig gewünschtes Qualitätsmerkmal von Hydrophobierungen ist das Abperlen von Wassertropfen auf der Oberfläche eines hydrophobierten Substrats (kurz Abperleffekt genannt). Solche Wasserabperleffekte können zusätzlich das Anwachsen von Mikroorganismen, wie Algen, Moosen oder Pilzen, reduzieren helfen.

**[0006]** Leider verhindern zuvor genannte Bautenschutzmittel nach Applikation auf einem porösen mineralischen Substrat zwar das Eindringen von Wasser (Hydrophobierung), jedoch werden dabei meist keine oder nur sehr schwach ausgeprägte Abperleigenschaften erzielt.

**[0007]** Aus US 4,846,886, US 5,674,967, JP 2006-335969 und EP 0 826 650 sind jeweils silan- oder siloxanhaltige Formulierung bekannt, die solche Abperleffekte auf porösen, mineralischen Oberflächen erzeugen können. Allerdings werden ausreichend starke Abperleffekte nur durch den Einsatz von fluorhaltigen Verbindungen erzielt. Fluorierte organische Verbindungen sind teuer und es gibt ein verstärktes ökologisches Interesse, diese zu ersetzen (J. M. Conder et al. Environmental Science Technology, 2008, 42(4), 995–1003. K. S. Kumar Research Journal of Chemistry and Environment, 2005, 9(3), 50–79.).

**[0008]** Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass man durch den Einsatz von Kieselsäuren oder allgemeiner durch den Einsatz von oxidischen Nanopartikeln zur Oberflächenmodifizierung starke Wasserabperleffekte erzielen kann. Entsprechende Beschichtungen werden z. B. in JP 2002-338943 oder WO 2008/106494 beschrieben.

**[0009]** In JP 2008-031275 werden wässrige Emulsionen von Silansystemen beschrieben, denen hydrophile Metalloxide zugegeben werden, um das Wasserabperlverhalten zu verbessern. Der Nachteil beim Einsatz solcher hydrophiler Metalloxide ist, dass das Wasserabweisungsvermögen einer Oberfläche durch die eingebrachte Hydrophilie negativ beeinträchtigt werden kann.

**[0010]** Die Herstellung und Eigenschaften von hydrophoben Metalloxiden und insbesondere Kieselsäuren werden z. B. in JP 2007-161510, DE 10 2004 010 756 oder DE 10 2004 055 585 beschrieben.

**[0011]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zurunde, eine fluorfreie Formulierung bereitzustellen, mit der poröse mineralische Oberflächen bzw. Substrate hydrophobierend behandelt werden können und mit einem verbesserten Wasserabperleffekt ausgestattet werden können. So sollen sowohl die Reduktion der Wasseraufnahme von hydrophobierenden Wirkstoffen erhalten, als auch die ansonsten vor allem durch Fluorgruppen erzielbaren Wasserabperleffekte („Teflon-Effekt“) erreicht werden.

**[0012]** Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben in den Patentansprüchen gelöst.

**[0013]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch Einbringen einer hydrophoben bzw. hydrophobierten Kieselsäure in einen hydrophobierenden Wirkstoff die gewünschten Eigenschaften erzielt werden. Die

Maßnahme ist überraschend einfach, kostengünstig und trotzdem wirkungsvoll, wobei in vorteilhafter Weise bei Applikation einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die auf mindestens einem hydrophobierenden Wirkstoff und mindestens einem darin eingebrachten hydrophobierten Metalloxid basiert, auf einer porösen mineralischen Oberfläche bzw. Substrat eine ausgezeichnete Hydrophobierung und gleichzeitig ein hervorragender, im Vergleich mit anderen fluorfreien Hydrophobierungssystemen deutlich verbesserter Abperleffekt erzielt werden konnte. Darüber hinaus erreicht man durch die erfindungsgemäße Lehre Abperleffekte, die der Qualität bekannter fluorhaltiger Behandlungssysteme zumindest gleichkommen oder diese gar übertreffen.

**[0014]** Hydrophobierende Wirkstoffe bzw. hydrophobierende Reagenzien sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung Substanzen, die bei Applikation auf einem mineralischen Substrat eine Hydrophobierung des Substrats bzw. eine Hydrophobierung auf dessen Oberflächen bewirken.

**[0015]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine fluorfreie Zusammensetzung zur Hydrophobierung poröser mineralischer Substrate und zur Erzeugung eines Abperleffekts auf der Oberfläche des Substrats, wobei die Zusammensetzung auf

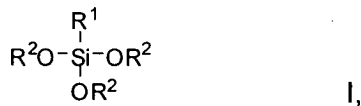
- mindestens einem hydrophobierenden Wirkstoff und
- mindestens einem hydrophoben Metalloxid basiert.

**[0016]** Als weitere Bestandteile kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung

- optional mindestens einen Hydrolyse- oder Kondensationskatalysator,
- optional mindestens ein organisches Lösemittel,
- optional Wasser,
- optional mindestens einen Emulgator und/oder
- optional weitere Hilfsstoffe enthalten.

**[0017]** Bei einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um eine lösemittelfreie Zusammensetzung.

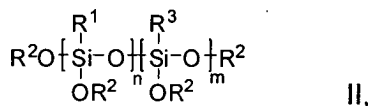
**[0018]** Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als hydrophobierenden Wirkstoff vorteilhaft ein oder mehrere alkylsubstituierte Silane der allgemeinen Formel I enthalten



worin  $\text{R}^1$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl-Gruppe steht, Gruppen  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, darstellt. Bevorzugte Beispiele sind solche mit Resten:

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{C}_3\text{H}_7$ -,  $\text{C}_4\text{H}_9$ -,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ -,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ -,  $i\text{-C}_6\text{H}_{13}$ -,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ -,  $i\text{-C}_8\text{H}_{16}$ - und  
 $\text{R}^2 = \text{H}$ , Methyl- oder Ethyl-.

**[0019]** Hydrophobierender Wirkstoff kann darüber hinaus aus der Reihe linearer, cyclischer oder verzweigter oligomerer Siloxane, insbesondere verzweigter, linearer bzw. cyclischer Alkylalkoxysiloxane, der allgemeinen, idealisierten Formel II ausgewählt sein



worin Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl-Gruppen sind, welche Substituenten mit einem oder mehreren Heteroatomen aus der Reihe N, O, Cl, P oder S enthalten können, Gruppen  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, d. h. Methyl oder Ethyl, ist und  $(n + m)$  den Oligomerisierungsgrad mit einem Zahlenwert von 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30, besonders bevorzugt 3 bis 20, insbesondere 3 bis 15, darstellt. Es handelt sich hierbei vorteilhaft um Oligomergemische mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von 2 bis 50 (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), vorzugsweise von 2 bis 30, wobei die mittlere Molmasse bevorzugt 300 bis 10 000 g/Mol (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen) beträgt. Die Silanoligomere der allgemeinen Formel II können dabei als lineare, cyclische und/oder verzweigte Einheiten vorliegen. Die Bestimmung der Molmasse bzw. mittleren Molmasse von besagten Oligomeren kann beispielsweise mittels GPC-Analyse erfolgen.

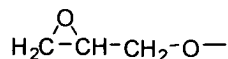
**[0020]** Die Herstellung von Silanoligomeren der Formel II kann vorteilhaft gemäß EP 0 814 110, EP 1 205 481, EP 1 205 505 erfolgen. Die zuvor genannten Dokumente sind somit in vollem Umfang Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

**[0021]** Bevorzugte Beispiele von Silanoligomeren sind solche mit Resten:

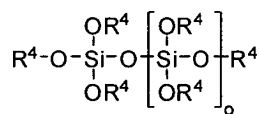
$R^1 = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, \text{C}_3\text{H}_7\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{i-C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{C}_8\text{H}_{16}\text{-}, \text{i-C}_8\text{H}_{16}\text{-}$  und  
 $R^2 = \text{H}, \text{Methyl- oder Ethyl-}$

$R^3 = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, \text{C}_3\text{H}_7\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{i-C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{i-C}_6\text{H}_{13}\text{-}, \text{C}_8\text{H}_{16}\text{-}, \text{i-C}_8\text{H}_{16}\text{-},$

$\text{NH}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-}, \text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_3\text{H}_6\text{-}, \text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_3\text{H}_6\text{-},$



**[0022]** Schließlich kann ein hydrophobierender Wirkstoff ausgewählt sein aus der Reihe der Alkylsilicate der allgemeinen, idealisierten Formel III



III,

worin  $R^4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, d. h. Methyl oder Ethyl, steht und o eine Zahl von 0 bis 50 (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), bevorzugt zwischen 1 und 10, ist.

**[0023]** Darüber hinaus können Mischungen aus zuvor genannten hydrophobierenden Wirkstoffen der allgemeinen Formeln I, II und III verwendet werden. Dabei kann jeder der hydrophobierenden Wirkstoffe I, II und III unabhängig voneinander von 0 bis 100% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen) der Gesamtmenge an hydrophobierendem Wirkstoff ausmachen.

**[0024]** Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält ein oder mehrere hydrophobe Metalloxide. Metalloxide im Sinne der vorliegenden Erfindung können Oxide, Hydroxide oder Oxidhydrate der Elemente Aluminium, Silizium und Titan sein. Bevorzugt werden Kieselsäuren, wie Flammkieselsäuren, Fällungskieselsäuren, kristalline Kieselsäuren oder Zeolithe eingesetzt. Erfindungsgemäß eingesetzte hydrophobe Metalloxide sind insbesondere pulverförmige Feststoffe; der Einsatz in flüssiger Form, beispielsweise als Sol, wie Kieselsäuresol, wird ausgeschlossen. Geeignete hydrophobe Metalloxide können beispielsweise erhalten werden, wenn man besagte Metalloxide mit einem hydrophobierenden Reagenz behandelt. Die Behandlung kann beispielsweise durch Benetzen (Mischen, Kneten, Mahlen, Tauchen, Fluten) besagter Metalloxide mit dem hydrophobierenden Reagenz und einer anschließenden thermischen Nachbehandlung, beispielsweise in einem Trockenschrank, erfolgen. Man kann die Behandlung aber auch durch Besprühen der Metalloxide mit einem hydrophobierenden Reagenz, gegebenenfalls unter Einfluss einer höheren Temperatur und gegebenenfalls in Dampfform, vornehmen. Auch kann eine Mahlung und/oder Sichtung der Pulver vorangehend oder nachfolgend durchgeführt werden. Als hydrophobierende Reagenzien können dabei beispielsweise Alkylalkoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan – um nur einige zu nennen –, Alkylalkoxysiloxane, beispielsweise Propyl- oder Octyl-funktionelle Methoxy- bzw. ethoxysiloxane, wie sie u. a. EP 0 814 110, EP 1 205 481, EP 1 205 505 zu entnehmen sind, oder Silikone, Wachse oder Öle verwendet werden. Solcherart behandelte Metalloxide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung als hydrophobierte Metalloxide bezeichnet.

**[0025]** Die durchschnittliche Partikelgröße erfindungsgemäß eingesetzter hydrophober Metalloxide beträgt vorteilhaft 1 bis 300 nm (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), vorzugsweise 2 bis 150 nm, besonders bevorzugt 3 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 4 bis 70 nm, insbesondere 5 bis 50 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße kann beispielsweise mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt werden.

**[0026]** Die spezifischen Oberflächen erfindungsgemäß eingesetzter hydrophober Metalloxide beträgt vorteilhaft 20 bis 800 g/m<sup>2</sup> (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), vorzugsweise 25 bis 600 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 50 bis 500 g/m<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt 60 bis 400 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 70 und 300 g/m<sup>2</sup>. Die spezifische Oberfläche (BET) kann beispielsweise in Anlehnung an DIN 66131 bestimmt werden.

**[0027]** Erfindungsgemäße Zusammensetzungen besitzen vorteilhaft einen Gehalt von 0,01 bis 10 Gew.-% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen) an hydrophobem Metalloxid, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorliegen und verwendet werden in Substanz, gelöst in einem organischen Lösemittel, als wässrige Emulsion oder als wässrige Lösung. Die verwendbaren Formulierungen weisen vorteilhaft einen Gehalt an hydrophobierendem Wirkstoff bzw. hydrophobierendem Wirkstoffgemisch von 0,5 bis 99,99 Gew.-% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), bevorzugt 5 bis 99,95 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 99,9 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, auf.

**[0029]** Als organische Lösemittel können erfindungsgemäß insbesondere Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, polar aprotische Lösemittel, wie Aceton, DMSO oder NMP, aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie n-Hexan, Toluol oder Xylole, oder Mineralöle, wie Testbenzin, eingesetzt werden.

**[0030]** So können erfindungsgemäß Zusammensetzungen vorteilhaft einen Gehalt mindestens eines organischen Löse- oder Verdünnungsmittels aus der Reihe der aliphatischen sowie aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb der Raumtemperatur, vorzugsweise der C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkane, Benzin, Waschbenzin, Diesel, Kerosin, Toluol, Xylol, der Alkohole bzw. Polyole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, t-Butanol, Pentanol, Hexanol, Oktanol, Nonanol, Isononanol, Glycerin, der Ketone, vorzugsweise Aceton, oder eines Gemisches aus mindestens zwei der zuvor genannten organischen Löse- bzw. Verdünnungsmitteln aufweisen.

**[0031]** Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer wässrigen Emulsion vorliegt, kann diese einen Gehalt mindestens eines Emulgators aufweisen, dabei kann der Emulgator vorteilhaft aus der Reihe der Alkylsulfate mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Alkyl- und Alkarylethersulfate mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl im hydrophoben Rest und mit 1 bis 40 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid (PO)-Einheiten Alkylsulfonate mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Alkarylsulfonate mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, ist und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest, Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten, Alkylpolyglykoether und Alkarylpolyglykoether mit 8 bis 40 EO-Einheiten und C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenstoffatomen in den Alkyl- oder Arylresten, Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymer mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten, Additionsprodukte von Alkylaminen mit C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylresten mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Alkylpolyglykoside mit linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylresten und Oligoglykosidresten mit 1 bis 10 Hexose- oder Pentoseeinheiten, siliciumfunktionelle Tenside oder Mischungen dieser Emulgatoren ausgewählt sein.

**[0032]** Der Gehalt an Emulgator in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 4 Gew.-% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

**[0033]** Weiter können erfindungsgemäße Zusammensetzungen einen Gehalt mindestens eines Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysators aus der Reihe der Komplexverbindungen, wie Halogenide, Oxide, Hydroxide, Imide, Alkoholate, Amide, Thiolate, Carboxylate und/oder Kombinationen dieser Substituenten, von Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) sowie der Nebengruppen II, III, IV, V, VI, VII und VIIIa, VIIIb und VIIIc des PSE, insbesondere Titanate oder Zirkonate, wie beispielsweise Tetra-n-butylorthotitanat oder Tetra-n-propylorthozirkonat enthalten. Ausserdem können als katalysator Oxide, Hydroxide, Hydrogenphosphate, Hydrogensulfate, Sulfide, Hydrogensulfide, Carbonate oder Hydrogencarbonate der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE und/oder Alkoholate, vorzugsweise Natriummethanolat oder Natriumethanolat und/oder Aminoalkohole, vorzugsweise 2-Aminoethanol oder 2-(N,N-dimethyl)aminoethanol aufweisen. Darüber hinaus können auch Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, sowie Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Phosphorsäure, oder ein Gemisch aus mindestens zwei der genannten Katalysatoren als Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysator vorteilhaft eingesetzt werden.

**[0034]** Die erwähnten Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysatoren können vorteilhaft in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlen), bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 1,8 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem hydrophobierendem Wirkstoff, eingesetzt werden.

**[0035]** Darüber hinaus kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vorteilhaft einen Gehalt an mindestens einem weiteren Hilfsstoff, ausgewählt aus der Reihe anorganischen oder organischen Säuren, Puffersubstanzen, Fungiziden, Bakteriziden, Algiziden, Mikrobioziden, Geruchsstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Rheologiehilfsmittel, enthalten.

**[0036]** Darüber hinaus kann man einer erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als weiteres Hilfsmittel auch ein oder mehrere nicht hydrophobierte Metalloxide neben einem oder mehreren der beschriebenen Hydrolyse- oder Kondensationskatalysatoren zusetzen, wodurch man vorteilhaft eine noch größere Abrießbeständigkeit des Abperleffektes erzielen kann.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch einfaches Mischen der einzelnen Komponenten in einem Behältnis mit geeignetem Mischaggregat erfolgen. Dieses Mischen kann kontinuierlich, z. B. durch Verwendung eines Mischrohres, oder diskontinuierlich erfolgen.

**[0038]** Die Herstellung einer wässrigen Emulsionen ist aus technischer Sicht beispielsweise in WO 06/081892 sowie WO 06/081891 ausführlich beschrieben. Dabei kann man vorteilhaft eine erfindungsgemäße Zusammensetzung aus mindestens einem hydrophobierenden Wirkstoff und mindestens einem hydrophoben Metalloxid als Ölphase einsetzen. Die zuvor genannten Dokumente sind somit in vollem Umfang Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

**[0039]** So kann man erfindungsgemäße Zusammensetzungen vorteilhaft herstellen, indem man die besagten Bestandteile nacheinander in ein geeignetes Behältnis dosiert und durch Mischen homogenisiert.

**[0040]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, indem man

- mindestens einen hydrophobierenden Wirkstoff und
- mindestens ein hydrophobes Metalloxid in einem Mischaggregat zusammenbringt und
- optional mit mindestens einem Hydrolyse- oder Kondensationskatalysator,
- optional Wasser,
- optional mindestens einem organischen Lösemittel,
- optional mindestens einem Emulgator und
- optional mit mindestens einem weiteren Hilfsstoff

diskontinuierlich oder kontinuierlich mischt.

**[0041]** Weiter ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine fluorfreie Zusammensetzung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

**[0042]** Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen fluorfreien Zusammensetzung oder einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzung zum Hydrophobieren von porösen mineralischen Substraten und zur Erzeugung eines Abperleffekts auf der Substratoberfläche, insbesondere von Baustoffen, wie Beton, Faserzement, Ton, Lehm, Ziegel, Marmor, Gips, auf Gips basierenden oder gipshaltigen Substraten, Granit, Sandstein oder Kalksandstein, wobei ein oder mehrere Wassertropfen, die über eine Zeit von 1 Minute auf der behandelten Substratoberfläche verbleiben, die Oberfläche praktisch nicht benetzen und so vorteilhaft keine mit dem bloßen Auge erkennbaren Benetzungsflecken hinterlassen.

**[0043]** Insbesondere sind mineralische Substrate, die eine geringe Nukleophilie besitzen, dies sind in der Regel solche mit einem geringen Gehalt an freien OH-Gruppen, mit bisher gängigen Mitteln nicht in ausreichendem Maße Wasser abweisend ausstattbar. Solche mineralischen Substraten sind beispielsweise Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat oder auf Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat basierende Substrate, wie Kalkstein, oder Calcium- bzw. Magnesiumsulfat oder auf Calcium- bzw. Magnesiumsulfat basierende Substrate, wie Gips, und werden in der Bauindustrie häufig verwendet. Überraschenderweise eignen sich erfindungsgemäße Zusammensetzungen besonders vorteilhaft auch zur Erzeugung von hydrophobierenden Eigenschaften und von Wasserabperleffekten auf solchen Substraten bzw. entsprechenden Werkstoffen, Produkten, Artikeln, Bauteilen bzw. Erzeugnissen.

**[0044]** Gegenstand sind somit auch Erzeugnisse, die mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelt sind, insbesondere solche auf der Basis von Beton, Gips, Kalksandstein, Kalkstein.

**[0045]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch den Gegenstand der Erfindung zu beschränken.

Beispiele

**[0046]** Alle nachfolgenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmasse der fertigen Formulierung.

Beispiel 1

**[0047]** Bei Raumtemperatur wurde ein Alkyltrialkoxysilan (Protectosil® BHN der Firma Evonik Degussa GmbH) in einem sauberen, trockenen Glasgefäß vorgelegt und mit 0,5 Gew.-% der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R 202 (erhältlich von der Firma Evonik Degussa GmbH) versetzt. Die entstandene Mischung wurde für weitere 5 Minuten gerührt und konnte anschließend direkt verwendet werden.

Beispiel 2

**[0048]** Bei Raumtemperatur wurde Ethanol in einem sauberen, trockenen Glasgefäß vorgelegt und nacheinander mit 20 Gew.-% eines Alkyltrialkoxysilans (Protectosil® BHN der Firma Evonik Degussa GmbH), 20% eines Ethylpolysilicats (Dynasytan A der Firma Evonik Degussa GmbH), 1,5 Gew.-% eines Katalysators (Tyzor TnBT der Firma DuPont) sowie 0,5 Gew.-% der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R 202 (erhältlich von der Firma Evonik Degussa GmbH) versetzt. Die entstandene Mischung wurde für weitere 5 Minuten gerührt und konnte anschließend direkt verwendet werden.

Beispiel 3

**[0049]** Bei Raumtemperatur wurde Shellsol D 60 (erhältlich bei der Firma Shell Chemicals) in einem sauberen, trockenen Glasgefäß vorgelegt und nacheinander mit 10 Gew.-% eines Alkylsiloxans (Protectosil® 266 der Firma Evonik Degussa GmbH) sowie 1 Gew.-% der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R 972 (erhältlich von der Firma Evonik Degussa GmbH) versetzt. Die entstandene Mischung wurde für weitere 5 Minuten gerührt und konnte anschließend direkt verwendet werden.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

**[0050]** Es wurde ein reines Alkyltrialkoxysilan (Protectosil® BHN der Firma Evonik Degussa GmbH) eingesetzt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

**[0051]** Bei Raumtemperatur wurden in einem trockenen, sauberen Glasgefäß 0,5 Gew.-% der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R 202 (erhältlich von der Firma Evonik Degussa GmbH) in Ethanol suspendiert.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

**[0052]** Analog Beispiel 2, aber ohne den Zusatz der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R 202.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

**[0053]** Bei Raumtemperatur wurde eine wässrige Emulsion eines Alkylsiloxans (Protectosil® WS 600 der Firma Evonik Degussa GmbH) in einem sauberen, trockenen Glasgefäß vorgelegt und mit 1 Gew.-% der hydrophilen Kieselsäure AEROSIL® 200 (erhältlich von der Firma Evonik Degussa GmbH) versetzt. Die entstandene Mischung wurde für weitere 5 Minuten gerührt und konnte anschließend direkt verwendet werden.

Auswertung der Beispiele

**[0054]** Die nachfolgende Tabelle 1 führt die Ergebnisse der oben angeführten Beispiele auf. Dazu wurden die gebrauchsfertigen Lösungen auf Betonplatten sowie Kalksandsteinplatten der Abmessungen 15 × 7,5 × 1 cm mit der jeweils angegebenen Auftragsmenge durch tauchen der Platten behandelt. Für die Bestimmung der Güte der Abperleigenschaften wurden Wassertropfen aufgesetzt und soweit nicht aufgesogen nach 1 Minute Kontaktzeit die so genannten Rand- bzw. Kontaktwinkel bestimmt. (Die Messung des Kontaktwinkels erfolgte

nach DIN EN 828.) Zusätzlich wurde die Tropfen nach 10 Minuten Kontaktzeit abgewischt und die zurückbleibende Fläche beurteilt (Fleckbildung: 0 = Tropfen perlt ab, 1 = keine Benetzung, 2 = Kontaktfläche zur Hälfte benetzt, 3 = Kontaktfläche voll benetzt, 4 = dunkle Färbung der Kontaktfläche, Tropfen etwas aufgesogen, 5 = dunkle Färbung der Kontaktfläche, Tropfen zu 50% aufgesogen, 6 = dunkle Färbung der Kontaktfläche, Tropfen ganz aufgesogen).

**[0055]** Die hydrophobierenden Eigenschaften werden durch die Reduktion der Wasseraufnahme der einzelnen Mischungen ausgedrückt. Dazu wurden Beton-, Kalksandstein- oder Gipsplatten der Größe 15 × 7,5 cm mit der angegebenen Menge durch Tauchen behandelt. Nach einer Abbindezeit von 2 Wochen wurden die behandelten Beton- und Kalksandsteinplatten für 24 Stunden vollständig unter Wasser gelagert. Anschließend wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Die Reduktion der Wasseraufnahme ergibt sich im Vergleich zu einem unbehandelten Würfel.

**[0056]** Gipsprobekörper (Wasser/Gips-Wert = 0,5) wurden nach DIN EN 520 für 2 Stunden unter Wasser gelagert und anschließend die Gewichtszunahme in % bestimmt. Die Norm sieht eine Gewichtszunahme von < 5% für die höchste Klasse vor.

Tabelle 1

Ergebnisse der Beispiele 1 bis 7.

Mischung aus Beispiel	Substrat	Auftragsmenge [g/m <sup>2</sup> ]	Kontaktwinkel nach 1 Minute (statisch)	Fleckbildung nach 10 Minuten (Henkeltest)	Reduktion der Wasseraufnahme [%]
1	Beton	153	147°	0	92,5
1	Kalksandstein	213,3	145°	*	96,2
2	Gips	210,3	145,5°	2	0,54***
3	Beton	158	130°	1–2	87,0
4	Beton	160	**	4	89
4	Kalksandstein	220	**	3	90,5
5	Beton	146	152°	*	24,2
6	Gips	250	111°	2–3	0,7%***
7	Beton	237	76°	4	87,4%

\* : Tropfen springt von der Oberfläche zurück, Test nicht möglich

\*\* : Vollständige Benetzung, nicht messbar

\*\*\* : Die Wasseraufnahme für Gips wird analog EN 520 als Gewichtszunahme bestimmt. Unbehandelter Gips zeigt eine Gewichtszunahme von > 20%.

n. b.: nicht bestimmt

#### Schlussfolgerung

**[0057]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen sowohl auf Beton und Kalksandstein als auch auf Gips hervorragende Abperleigenschaften bei gleichzeitig vorhandener hervorragender hydrophobierender Wirkung (ausgedrückt als Reduktion der Wasseraufnahme, bzw. Gewichtszunahme bei Lagerung unter Wasser).

**[0058]** Formulierungen, denen eine der erfindungsgemäßen Komponenten fehlt, zeigen eine erhöhte Wasseraufnahme und/oder schlechtere Abperleigenschaften.



**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 0101816 [0002]
- EP 0814110 [0004, 0020, 0024]
- EP 1205481 [0004, 0020, 0024]
- EP 1205505 [0004, 0020, 0024]
- WO 06/081891 [0004, 0038]
- US 4846886 [0007]
- US 5674967 [0007]
- JP 2006-335969 [0007]
- EP 0826650 [0007]
- JP 2002-338943 [0008]
- WO 2008/106494 [0008]
- JP 2008-031275 [0009]
- JP 2007-161510 [0010]
- DE 102004010756 [0010]
- DE 102004055585 [0010]
- WO 06/081892 [0038]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- J. M. Conder et al. Environmental Science Technology, 2008, 42(4), 995–1003 [0007]
- K. S. Kumar Research Journal of Chemistry and Environment, 2005, 9(3), 50–79. [0007]
- DIN 66131 [0026]
- DIN EN 828 [0054]
- DIN EN 520 [0056]
- EN 520 [0056]

### Patentansprüche

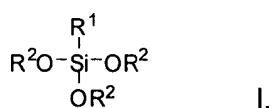
1. Fluorfreie Zusammensetzung zur Hydrophobierung poröser mineralischer Substrate und zur Erzeugung eines Abperleffekts auf der Oberfläche des Substrats, wobei die Zusammensetzung auf

- mindestens einem hydrophobierenden Wirkstoff und
- mindestens einem hydrophoben Metalloxid basiert.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als weitere Bestandteile

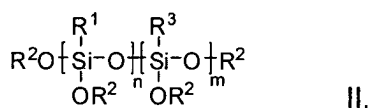
- optional mindestens einen Hydrolyse- oder Kondensationskatalysator,
- optional mindestens ein organisches Lösemittel,
- optional Wasser,
- optional mindestens einen Emulgator und/oder
- optional weitere Hilfsstoffe enthalten kann.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein hydrophobierender Wirkstoff ausgewählt ist aus der Reihe alkylsubstituierter Silane der allgemeinen Formel I



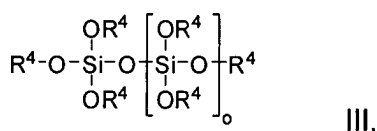
worin  $\text{R}^1$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl-Gruppe steht, Gruppen  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein hydrophobierender Wirkstoff ausgewählt ist aus der Reihe linearer, cyclischer oder verzweigter oligomerer Siloxane oder einem Gemisch aus mindestens zwei linearen, cyclischen und/oder verzweigten oligomeren Siloxanen der idealisierten Formel II,



worin Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylgruppen sind, welche Substituenten mit einem oder mehreren Heteroatomen aus der Reihe N, O, Cl, P oder S enthalten können, Gruppen  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und  $(n + m)$  den Oligomerisierungsgrad mit einem Wert von 2 bis 50 darstellt und im Falle eines Gemischs einen mittleren Oligomerisierungsgrad mit einem Wert von 2 bis 50, wobei die mittlere Molmasse 300 bis 10 000 g/Mol beträgt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein hydrophobierender Wirkstoff ausgewählt ist aus der Reihe der Alkylsilicate der idealisierten Formel III,



worin  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und  $o$  eine Zahl von 0 bis 50 ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung auf einer Mischung hydrophobierender Wirkstoffe der idealisierten Formeln I, II und/oder III basiert.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an hydrophobierendem Wirkstoff von 0,5 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an hydrophobem Metalloxid von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Gehalt mindestens eines organischen Löse- oder Verdünnungsmittels aus der Reihe der aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, der aliphatischen sowie aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb der Raumtemperatur, der polaren aprotischen Lösemittel, der Alkohole bzw. Polyole, der Ketone oder eines Gemischs aus mindestens zwei der zuvor genannten organischen Löse- bzw. Verdünnungsmittel.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt mindestens eines Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysators aus der Reihe der Komplexverbindungen von Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) sowie der Nebengruppen II, III, IV, V, VI, VII und VIIIa, VIIIb und VIIIc des PSE, insbesondere Titanate oder Zirkonate, aus der Reihe der Salze von Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE, aus der Reihe der Alkoholate, aus der Reihe der Aminoalkohole, aus der Reihe der Carbonsäuren oder Mineralsäuren oder eines Gemischs aus mindestens zwei der zuvor genannten Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysatoren.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Katalysator von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem hydrophobierenden Wirkstoff.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt mindestens eines Emulgators ausgewählt aus Alkylsulfaten mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl, Alkyl- und Alkarylethersulfaten mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl im hydrophoben Rest und mit 1 bis 40 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid (PO)-Einheiten Alkylsulfonate mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl, Alkarylsulfonate mit  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl, ist und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest, Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten, Alkylpolyglykolether und Alkarylpolyglykolether mit 8 bis 40 EO-Einheiten und  $C_8$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffatomen in den Alkyl- oder Arylresten, Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymer mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten, Additionsprodukte von Alkylaminen mit  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylresten mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Alkylpolyglykoside mit linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkylresten und Oligoglykosidresten mit 1 bis 10 Hexose- oder Pentoseeinheiten, siliciumfunktionelle Tenside oder einer Mischung aus mindestens zwei der zuvor genannten Emulgatoren.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Emulgator von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Hilfsstoff ausgewählt aus der Reihe anorganischer oder organischer Säuren, Puffersubstanzen, Fungiziden, Bakteriziden, Algiziden, Mikrobioziden, Geruchsstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Rheologiehilfsmittel enthält.

15. Verfahren zur Herstellung einer fluorfreien Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, indem man

- mindestens einen hydrophobierenden Wirkstoff und
  - mindestens ein hydrophobes Metalloxid in einem Mischaggregat zusammenbringt und
  - optional mit mindestens einem Hydrolyse- oder Kondensationskatalysator,
  - optional Wasser,
  - optional mindestens einem organischen Lösemittel,
  - optional mindestens einem Emulgator und
  - optional mindestens einem weiteren Hilfsstoff
- diskontinuierlich oder kontinuierlich mischt.

16. Zusammensetzung erhältlich nach Anspruch 15.

17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 16 oder einer nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15 hergestellten Zusammensetzung zum Hydrophobieren von porösen mineralischen Substraten und zur Erzeugen eines Abperleffekts auf der behandelten Substratoberfläche, wobei ein oder mehrere Wassertropfen, die über eine Zeit von 1 Minute auf der behandelten Substratoberfläche verblei-

ben, keine Benetzungsflecken hinterlassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen