

(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
28. April 2016 (28.04.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/062552 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 65/336 (2006.01) C04B 24/42 (2006.01)
C08G 65/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/073270

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Oktober 2015 (08.10.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14189932.8 22. Oktober 2014 (22.10.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder: ERNST, Martin; Alte Eppelheimer Strasse 30,
69115 Heidelberg (DE). FESSENBECKER, Achim;
Obere Bachstrasse 46, 68753 Waghäusel (DE).

(74) Anwalt: SCHUCK, Alexander; Isenbruck Bösl Hörschler
LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163
Mannheim (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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.

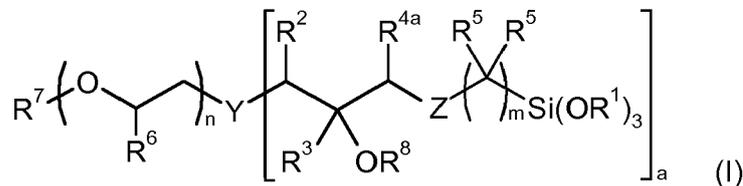
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MONO- AND BISALKYLENE TRIALKOXY-SILANES AS DISPERSANTS FOR HYDRAULIC BINDERS

(54) Bezeichnung : MONO- UND BISALKYLENTRIALKOXY-SILANE ALS DISPERGIERMITTEL FÜR HYDRAULISCHE
BINDEMittel



(57) Abstract: The invention relates to mono- and bisalkylene trialkoxysilanes of general formula (I), wherein -Y- stands for -O- or -N(R⁹)_{2-a}-; each -Z- is the same or different and is selected from the group consisting of -O- and -CHR^{4b}-; a stands for 1 if -Y- equals -O- and for 1 or 2 if -Y- equals -N(R⁹)_{2-a}-; m is a natural number from 1 to 20; n is a natural number from 7 to 200; each R¹ is the same or different and is selected from the group consisting of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, and phenyl; and R², R³, R^{4a}, R^{4b}, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, and R⁹ each stand independently for H, suitable linear or branched C₁-C₂₀ alkyl or possibly C₂-C₂₀ alkenyl, C₂-C₂₀ alkynyl, C₁-C₂₀ alkanoyl, C₃-C₂₀ alkenoyl, ω-carboxy-(C₁-C₆ alkyl)carbonyl, and ω-carboxy-(C₂-C₆ alkenyl)carbonyl and/or C₇-C₂₀ aryloyl. The invention further relates to methods for producing said mono- and bisalkylene trialkoxysilanes, the use of said mono- and bisalkylene trialkoxysilanes as dispersants in aqueous suspensions of gravels and of hydraulic binders, and to said aqueous suspensions as such.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mono- und Bisalkylen-trialkoxysilane

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2016/062552 A1



der allgemeinen Formel (I), worin $-Y-$ für $-O-$ oder $-N(R^9)_{2-a}-$ steht; $-Z-$ jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-O-$ und $-CHR^{4b}-$; a für 1 steht, wenn $-Y-$ gleich $-O-$ ist; und für 1 oder 2 steht, wenn $-Y-$ gleich $-N(R^9)_{2-a}-$ ist; m eine natürliche Zahl von 1 bis 20 ist; n eine natürliche Zahl von 7 bis 200 ist; R^1 jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und Phenyl; und R^2 , R^3 , R^{4a} , R^{4b} , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig für H, geeignetes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder gegebenenfalls C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkynyl, C_1 - C_{20} -Alkanoyl, C_3 - C_{20} -Alkenoyl, ω -Carboxy-(C_1 - C_6 -alkyl)carbonyl und ω -Carboxy-(C_2 - C_6 -alkenyl)carbonyl und/oder C_7 - C_{20} -Aryloyl stehen; Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Dispergiermittel in wässrigen Suspensionen aus Gesteinskörnungen und hydraulischen Bindemitteln; und diese wässrigen Suspensionen als solche.

Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane als Dispergiermittel für hydraulische Bindemittel

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane als solche und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Dispergiermittel in wässrigen Suspensionen aus Gesteinskörnungen und hydraulischen Bindemitteln. Die Erfindung betrifft auch die wässrigen Suspensionen als solche.
- 10 Wässrigen Suspensionen aus einer Gesteinskörnung und einem hydraulischen Bindemittel werden zur Beeinflussung ihrer chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften häufig Hilfsmittel in Form von Dispergiermitteln zugesetzt. Dies dient insbesondere dazu, die Bildung von Feststoffagglomeraten zu verhindern, sowie die bereits vorhandenen und durch Hydratation neu gebildeten Teilchen zu dispergieren, um auf diese Weise die Sedimentationsneigung zu
- 15 unterdrücken und die Verarbeitbarkeit, wie Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, zu verbessern. Dieser Effekt wird auch gezielt bei der Herstellung von Baustoffmischungen, welche hydraulische Bindemittel wie Zement, Putz- und Mauerbinder oder Hydraulischen Kalk enthalten, ausgenutzt.
- 20 Um diese hydraulische Bindemittel enthaltenden Baustoffmischungen in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Wasser zum Anmachen erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Das überschüssige, später verdunstende Wasser kann aber dazu führen, dass sich Hohlraumanteile im Betonkörper ausbilden, welche dessen mechanische Festigkeit und Beständigkeit
- 25 signifikant verschlechtern.
- Aufgrund dessen werden zur Verringerung des überschüssigen Wasseranteils bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz und/oder zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Verhältnis von Wasser zu hydraulischem Bindemittel häufig besondere Hilfsmittel
- 30 eingesetzt, welche im Allgemeinen als Verdünnungs-, Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Herkömmlich verwendete Fließmittel sind beispielsweise sulfonierte Melaminformaldehyd-Kondensate (SMF), sulfonierte Naphthalin-formaldehyd-Kondensate (SNF) oder Ligninsulfonate.
- 35 Als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel der neuen Generation gelten Polycarboxylatester und -ether. Diese bestehen im Allgemeinen aus einer Hauptkette auf der Basis von Poly(meth)acrylat und mehreren, über Estergruppen angebondenen Seitenketten, und werden häufig als Kammpolymere bezeichnet. Während die Hauptkette bei alkalischen pH-Werten aufgrund der zahlreichen Carboxylatgruppen negativ geladen ist, besitzen die Seitenketten, wie beispielsweise Polyethylenglykol-Seitenketten, gewöhnlich keine Ladung. Aufgrund der negativ geladenen Hauptkette werden die Polycarboxylatester bzw. -ether auf geladenen Partikeloberflächen adsorbiert,
- 40 wo sie eine mehr oder weniger dichte Polymerschicht ausbilden. Die Menge an adsorbiertem Polymer und die Art der Seitenkette des Polymers bestimmen dabei Dichte und Dicke der Po-

lymerschicht, welche wiederum die Fließfähigkeit der Suspension beeinflusst. Während die anionische Ladung der Polycarboxylatester bzw. -ether die Adsorption an die Partikel ermöglicht, wird die Dispergierwirkung entscheidend durch die von den Polyethylenglykol-Seitenketten hervorgerufenen sterischen Wechselwirkungen beeinflusst. Auswirkungen auf die Dispergierwirkung haben sowohl Länge als auch Dichte der Seitenketten.

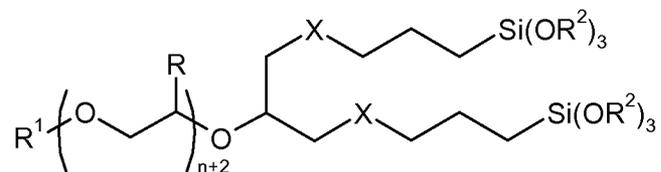
EP 0 803 521 A1 offenbart beispielsweise Blockcopolymere umfassend Polyalkylenglykol- und Polyglyoxylat-Struktureinheiten und deren Verwendung als Zement-Dispergiermittel.

10 Daneben gibt es eine Reihe anderer Fließmittel/Wasserreduktionsmittel, die sich insoweit von den beschriebenen Polycarboxylat-Polymeren unterscheiden, als sie keine Carboxylatgruppen besitzen. Stattdessen weisen sie andere Säuregruppen wie Phosphonsäuregruppen auf, die bei hohen pH-Werten allerdings, wie die Carboxylatgruppen, ebenfalls negativ geladen sind.

15 US 5,879,445 A offenbart Verbindungen, die mindestens eine phosphonische Aminoalkylengruppe und mindestens eine polyoxyalkylierte Kette umfassen, sowie deren Verwendung als Fließmittel für wässrige Suspensionen aus Mineralpartikeln und hydraulischen Bindemitteln.

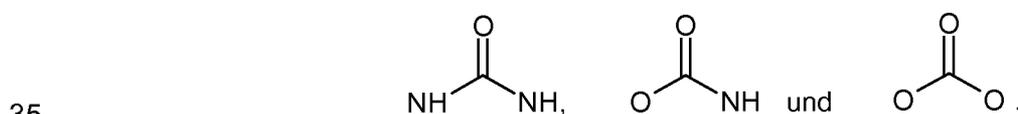
20 EP 444 542 offenbart Polyethyleniminphosphonat-Derivate als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel, die es erlauben, die Viskosität von Tiefbohrzement-Zusammensetzungen soweit herabzusetzen, dass diese selbst in Gegenwart von Salzen unter den Bedingungen turbulenter Strömung pumpbar sind.

25 EP 1203046 B1 beschreibt Fließmittel/Wasserreduktionsmittel mit Alkyltrialkoxysilangruppen der allgemeinen Formel



wobei

- 30 R unabhängig ausgewählt ist aus H, Methyl, Ethyl, Propyl und Styrol;
 R¹ ausgewählt ist aus H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Benzyl und Alkylsulfonat;
 R² ausgewählt ist aus H, C₁-C₆-Alkyl;
 n eine Zahl von 10 bis 500 ist und
 X ausgewählt ist aus



Nachteilig ist die aufwendige Herstellung solcher Dispergiermittel über Isocyanatreagenzien. Weitere Herstellungsmöglichkeiten werden nicht offenbart.

Obwohl mit den beschriebenen Dispergiernitteln teilweise bereits gute Ergebnisse erzielt werden, bleibt doch ein breiter Raum für Verbesserungen.

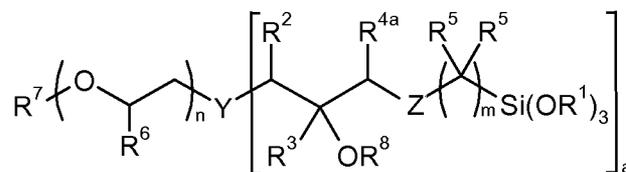
- 5 Die beschriebenen Dispergiernittel weisen zum Teil eine sehr gute Verdünnungswirkung auf, die es erlaubt, den Wasserbedarf im Verhältnis zum hydraulischen Bindemittel bei festgelegter Konsistenz zu vermindern. Häufig ist diese Verdünnungswirkung allerdings nicht im gewünschten Maß mit einer Viskositätserniedrigung verbunden, was die Verarbeitbarkeit, wie beispielsweise die Pumpbarkeit, spürbar beeinträchtigt.

10 Andere Dispergiernittel können zwar die Viskosität von hydraulische Bindemittel enthaltenden Baustoffmischungen absenken, was eine Verbesserung der Fließeigenschaft und damit auch der Verarbeitbarkeit erlaubt. Sie haben aber häufig eine weniger ausgeprägte Verdünnungswirkung und/oder bringen unerwünschte Nebeneffekte mit sich, wie beispielsweise eine spürbare Verzögerung des Abbindens, Segregation der Mischung und Ausbluten des Anmachwassers. Sie sind deshalb insbesondere dann nur begrenzt einsetzbar, wenn eine kurze Abbindezeit des hydraulischen Bindemittels erwünscht ist. Um die gewünschte Verbesserung der Verarbeitbarkeit, insbesondere der Pumpbarkeit zu erreichen, müssten diese bestehenden Dispergiernittel in Mengen eingesetzt werden, bei denen solche Nebeneffekte verstärkt auftreten würden.

20 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es, ein Dispergiernittel bereitzustellen, welches sich insbesondere gut als Fließmittel/Wasserreduktionsmittel in wässrigen Suspensionen aus Gesteinskörnungen und hydraulischen Bindemitteln eignet, ohne dass die Abbindezeit des hydraulischen Bindemittels stark verzögert ist.

25 Es wurde gefunden, dass die Verwendung von Mono- und Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) als Dispergiernittel für wässrige Suspensionen aus Gesteinskörnungen und hydraulischen Bindemitteln den Wasseranspruch mindern kann und eine gute Verarbeitbarkeit der wässrigen Suspension sicherstellt, ohne gleichzeitig die Abbindezeit des hydraulischen Bindemittels stark zu verzögern.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I),



(I)

worin bedeuten:

- Y- ist -O- oder -N(R⁹)_{2-a-};
- Z- ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O- und -CHR^{4b-};
- 5 a ist 1, wenn -Y- = -O-; und 1 oder 2, wenn -Y- = -N(R⁹)_{2-a-};
- m ist eine natürliche Zahl von 1 bis 20;
- n ist eine natürliche Zahl von 7 bis 200;
- R¹ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und Phenyl;
- 10 R², R³, R^{4a} und R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl; oder R² bildet zusammen mit R^{4a} eine Alkylenkette -R²-R^{4a-}, wobei die Alkylenkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂₋ und -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂-C(R⁵)₂₋, und R³ und R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl; oder
- 15 R² bildet zusammen mit R^{4b} eine Alkylenkette -R²-R^{4b-}, wobei die Alkylenkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -C(R⁵)₂₋ und -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂₋, und R³ und R^{4a} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl;
- 20 R⁵ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₆-Alkyl;
- R⁶ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl und Ethyl;
- R⁷ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, und C₇-C₂₀-Aryloyl;
- 25 R⁸ und R⁹ sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₂₀-Alkenoyl, sowie ω-Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Salzen davon, ω-Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl und Salzen davon, sowie C₇-C₂₀-Aryloyl.

30 Die Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) weisen nicht zwingend anionische Gruppen auf, wie es die aus dem Stand der Technik bekannten Dispergiermittel tun. Sie können vermutlich unter den in der wässrigen Suspension vorherrschenden basischen Bedingungen kovalent an Silikat-Phasen von Feststoffpartikeln des hydraulischen Bindemittels

35 gebunden werden. Die Trialkoxysilangruppe dient dabei mutmaßlich als Anker, um die Polyoxyalkylenkette an der Partikeloberfläche zu fixieren.

Dadurch, dass die Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) ladungsneutral sein können, und dies wahrscheinlich auch nach einer mutmaßlich erfolgten basischen Hydrolyse und der Ausbildung von kovalenten Bindungen an die Silikat-Phasen von zu dispergierenden Partikeln bleiben, wird die Abbindezeit des hydraulischen Bindemittels deutlich geringer beeinflusst, als dies bei den zumeist mehrfach negativ geladenen Fließmitteln aus dem Stand der Technik der Fall ist.

40

Unter dem Begriff „Fließmittel“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Zusatzmittel zu verstehen, das zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit sowie gegebenenfalls zur Verminderung des Wasserbedarfs bei der Herstellung von wässrigen, hydraulische Bindemittel enthaltenden Suspensionen führt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „C₁-C₆-Alkyl“ sowohl die acyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 2-Ethyl-1-methylpropyl und 2-Ethyl-2-methylpropyl als auch die cyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclobutyl, 2-Methylcyclobutyl, 3-Methylcyclobutyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, 1,2-Dimethylcyclobutyl, 1,3-Dimethylcyclobutyl, 2,2-Dimethylcyclobutyl, 2,3-Dimethylcyclobutyl und 3,3-Dimethylcyclobutyl.

Entsprechend umfasst der Ausdruck „C₁-C₁₀-Alkyl“ alle gesättigten, cyclischen oder acyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Neben den oben bezüglich „C₁-C₆-Alkyl“ aufgeführten Kohlenwasserstoff-Gruppen umfasst sind somit insbesondere auch n-Heptyl, 5-Methylhexyl 2-Ethyl-3-methylbutyl, n-Octyl, 5-Methylheptyl 4,4-Dimethylhexyl, 3-Ethylhexyl, 2-Ethyl-3-methylpentyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclodecyl und Decalanyl.

Ähnliches gilt für den Ausdruck „C₁-C₂₀-Alkyl“, der zusätzlich zu den im Zusammenhang mit dem Ausdruck „C₁-C₁₀-Alkyl“ genannten Kohlenwasserstoff-Gruppen insbesondere auch n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosanyl umfasst.

Der Ausdruck „C₂-C₂₀-Alkenyl“ steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche eine oder mehrere Olefin-Gruppen enthalten. Der Ausdruck „C₂-C₂₀-Alkenyl“ umfasst neben den acyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen (acyclisches „C₂-C₆-Alkenyl“) Vinyl, Prop-1-enyl, Prop-2-enyl (Allyl), Methallyl, 1-Methylallyl, Homoallyl, But-2-enyl, Pent-1-enyl, Pent-2-enyl, Pent-3-enyl, 1-Methylbut-1-enyl, 2-Methylbut-1-enyl, 3-Methylbut-1-enyl, 1-Methylbut-2-enyl, 2-Methylbut-2-enyl, 3-Methylbut-2-enyl, 1-Methylbut-3-enyl, 2-Methylbut-3-enyl, 3-Methylbut-3-enyl, 1-Ethylprop-1-enyl, 1-Ethylprop-2-enyl, Hex-1-enyl, Hex-2-enyl, Hex-3-enyl, Hex-4-enyl, Hex-5-enyl, 1-Methylpent-1-enyl, 2-Methylpent-1-enyl, 3-Methylpent-1-enyl, 4-Methylpent-1-enyl, 1-Methylpent-2-enyl, 2-Methylpent-2-enyl, 3-Methylpent-2-enyl, 4-Methylpent-2-enyl, 1-Methylpent-3-enyl, 2-Methylpent-3-enyl, 3-Methylpent-3-enyl, 4-Methylpent-3-enyl, 1-Methylpent-4-enyl, 2-Methylpent-4-enyl, 3-Methylpent-4-enyl, 4-Methylpent-4-enyl, 1,2-Dimethylbut-1-enyl, 1,3-Dimethylbut-1-enyl, 3,3-Dimethylbut-1-enyl, 1,1-Dimethylbut-2-enyl, 1,2-Dimethylbut-2-enyl, 1,3-Dimethylbut-2-enyl, 2,3-Dimethylbut-2-enyl, 1,1-

Dimethylbut-3-enyl, 1,2-Dimethylbut-3-enyl, 1,3-Dimethylbut-3-enyl, 2,2-Dimethylbut-3-enyl und 2,3-Dimethylbut-3-enyl insbesondere auch die acyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl und Eicosenyl sowie die cyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppen Cyclobut-1-enyl, Cyclobut-2-enyl, Cyclopent-1-enyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-1-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl und Cyclodecenyl.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht der Ausdruck „C₂-C₂₀-Alkinyl“ für Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen enthalten. Der Ausdruck „C₂-C₂₀-Alkinyl“ umfasst insbesondere Ethinyl, Prop-2-ynyl, But-2-ynyl, But-3-ynyl, 1-Methylprop-2-ynyl, Pent-2-ynyl, Pent-3-ynyl, Pent-4-ynyl, 1-Methylbut-2-ynyl, 1-Methylbut-3-ynyl, 2-Methylbut-3-ynyl, Hex-2-ynyl, Hex-3-ynyl, Hex-4-ynyl, Hex-5-ynyl, Heptinyl, Octinyl, Noninyl, Decinyl, Undecinyl, Dodecinyl, Tridecinyl, Tetradecinyl, Pentadecinyl, Hexadecinyl, Heptadecinyl, Octadecinyl, Nonadecinyl und Eicosinyl.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „C₁-C₂₀-Alkanoyl“ alle cyclischen oder acyclischen Alkylcarbonyl-Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Insbesondere umfasst der Ausdruck „C₁-C₂₀-Alkanoyl“ Formyl, Ethanoyl (Acetyl), Propanoyl, Butanoyl, 2-Methylpropanoyl, Pentanoyl, 2-Methylbutanoyl, 3-Methylbutanoyl, 2,2-Dimethylpropanoyl, Cyclopentanoyl, Hexanoyl, 2-Methylpentanoyl, 3-Methylpentanoyl, 4-Methylpentanoyl, 2,2-Dimethylbutanoyl, 2,3-Dimethylbutanoyl, 3,3-Dimethylbutanoyl, Cyclohexanoyl, Heptanoyl, 2-Methylhexanoyl, 3-Methylhexanoyl, 4-Methylhexanoyl, 5-Methylhexanoyl, 4,4-Dimethylpentanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Cyclodecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Nonadecanoyl und Eicosanoyl.

Der Ausdruck „C₃-C₂₀-Alkenoyl“ steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für alle Alkylcarbonyl-Gruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche eine oder mehrere Olefin-Gruppen enthalten. Der Ausdruck „C₃-C₂₀-Alkenoyl“ umfasst insbesondere Acryl, Methacryl, But-2-enoyl, But-3-enoyl, Cyclobutenylcarbonyl, Pent-2-enoyl, Pent-3-enoyl, Pent-4-enoyl, Cyclopentenylcarbonyl, Hex-2-enoyl, Hex-3-enoyl, Hex-4-enoyl, Hex-5-enoyl, Cyclohexenylcarbonyl, Heptenoyl, Octenoyl, Nonenoyl, Decenoyl, Cyclodecenoyl, Undecenoyl, Dodecenoyl, Tridecenoyl, Tetradecenoyl, Pentadecenoyl, Hexadecenoyl, Heptadecenoyl, Octadecenoyl, Nonadecenoyl und Eicosenoyl.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „ ω -Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl“ alle endständig mit einer Carboxy-Funktionalität (COOH) substituierten, acyclischen Alkylcarbonyl-Gruppen mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Der in der Klammer stehende Ausdruck „C₁-C₆-Alkyl“ hat dabei die bereits oben definierte Bedeutung. Beispiele derartiger ω -Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyle sind 2-Carboxy-ethanoyl (1-Carboxy-methylcarbonyl), 3-Carboxy-propanoyl (2-Carboxy-ethylcarbonyl), 4-Carboxy-butanoyl (3-Carboxy-propylcarbonyl) und 3-Carboxy-2-methylpropanoyl (entspricht 2-Carboxy-1-methylethylcarbonyl). Unter „Salzen von ω -Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung „ ω -Carboxy-

(C₁-C₆-alkyl)carbonyle“ zu verstehen, bei denen der Wasserstoff der Carboxy-Funktionalität (COOH) durch ein Metal, insbesondere ein Alkali- oder Erdalkalimetal (bevorzugt Li, Na, K, [Mg]_{0,5} oder [Ca]_{0,5}) ersetzt ist.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „ ω -Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl“ alle endständig mit einer Carboxy-Funktionalität (COOH) substituierten, acyclischen Alkenylcarbonyl-Gruppen mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Der in der Klammer stehende Ausdruck „C₂-C₆-Alkenyl“ hat dabei die bereits oben definierte Bedeutung. Beispiele derartiger ω -Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyle sind 2-Carboxy-ethenylcarbonyl und 3-Carboxy-prop-1-
10 enylcarbonyl. Unter „Salzen von ω -Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung „ ω -Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyle“ zu verstehen, bei denen der Wasserstoff der Carboxy-Funktionalität (COOH) durch ein Metal, insbesondere ein Alkali- oder Erdalkalimetal (bevorzugt Li, Na, K, [Mg]_{0,5} oder [Ca]_{0,5}) ersetzt ist.

15 Der Ausdruck „C₇-C₂₀-Aryloyl“ umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Phenylcarbonyl sowie alle eine Phenylcarbonyl-Substruktur enthaltenden Kohlenwasserstoff-Gruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen. Insbesondere umfasst der Ausdruck „C₇-C₂₀-Aryloyl“ Phenylcarbonyl, 2-Methylphenylcarbonyl, 3-Methylphenylcarbonyl, 4-Methylphenylcarbonyl, 2,3-Dimethylphenylcarbonyl, 2,4-Dimethylphenylcarbonyl, 2,5-Dimethylphenylcarbonyl, 2,4,6-Trimethylphenylcarbonyl, 1-Naphthylcarbonyl, 2-Naphthylcarbonyl, 9-Anthrylcarbonyl und 9-Phenanthrylcarbonyl.
20

Vorzugweise ist m in den Mono- und Bisalkylentrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) eine natürliche Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt eine natürliche Zahl von 1 bis 5 und ganz
25 besonders bevorzugt 1 bis 3.

In den Mono- und Bisalkylentrialkoxysilanen der allgemeinen Formeln (I) ist n vorzugsweise eine natürliche Zahl von 11 bis 150, besonders bevorzugt eine natürliche Zahl von 16 bis 125 und ganz besonders bevorzugt eine natürliche Zahl von 21 bis 125.
30

Vorzugsweise ist R¹ in den Mono- und Bisalkylentrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) unabhängig ausgewählt aus Methyl, Ethyl, tert-Butyl und Phenyl. Besonders bevorzugt ist R¹ unabhängig ausgewählt aus Methyl und Ethyl.

35 R⁵ ist bevorzugt H.

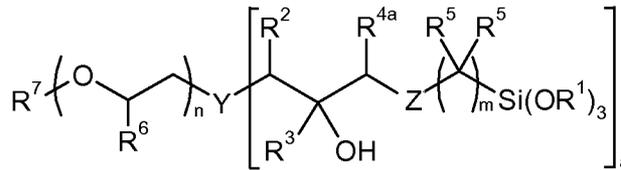
R⁶ ist unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl und Ethyl. Dabei können H, Methyl und Ethyl beispielsweise statistisch verteilt an der aus n Alkylenoxid-Einheiten bestehenden Polyethylenoxidkette angeordnet sein oder in Form von einem oder
40 mehreren Blöcken jeweils identischer R⁶. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem „Block jeweils identischer R⁶“ ein aus mindestens 2 direkt benachbarten Alkylenoxid-Einheiten bestehender Teil der Polyethylenoxidkette zu verstehen, bei dem die Alkylenoxid-Einheiten identische R⁶ aufweisen. Vorzugsweise hat die aus n Alkylenoxid-Einheiten bestehen-

de Polyethylenoxiddkette mehrere Blöcke jeweils identischer R⁶. Besonders bevorzugt ist R⁶ unabhängig ausgewählt aus H und Methyl. Ganz besonders bevorzugt ist R⁶ = H.

5 Bevorzugt ist R⁷ in den Mono- und Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl und Acetyl (C(=O)Me). Besonders bevorzugt sind H und Methyl. Ganz besonders bevorzugt ist R⁷ = Methyl.

10 R⁸ ist in den Mono- und Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₀-Aryloyl, Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl.

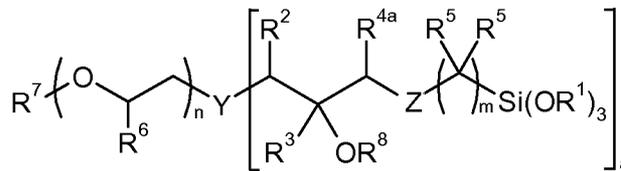
In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R⁸ gleich H. Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane dieser speziellen Ausführungsform fallen unter die Formel (I-a),



15 (I-a)

worin Y, Z, a, m, n, R¹ bis R⁷ und R⁹ die oben für Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

20 In einer anderen speziellen Ausführungsform haben die Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane die Formel (I-b),



(I-b)

25 worin Y, Z, a, m, n, R¹ bis R⁷ und R⁹ die oben für Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben und R⁸ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist -Y- in den Mono- und Bisalkyltrialkoxysilanen allgemeinen Formel (I) gleich -N(R⁹)_{2-a}-, und a = 2.

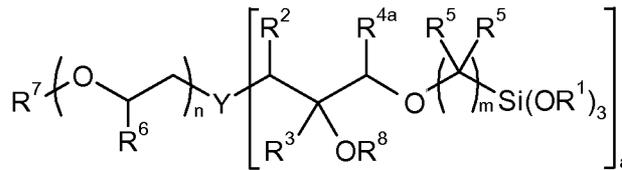
In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist -Y- in der allgemeinen Formel (I) gleich -N(R⁹)_{2-a}-, und a = 1.

Vorzugsweise ist R⁹ in dieser Ausführungsform ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₀-Aryloyl, Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R⁹ = R⁸ und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₀-Aryloyl, Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist -Y- in der allgemeinen Formel (I) gleich -O-, und a ist gleich 1.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnen sich die Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) dadurch aus, dass -Z- gleich -O- ist. In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R², R³ und R^{4a} in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl. Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane dieser bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Formel (I-c),



(I-c)

20

worin Y, a, m, n, R¹ und R⁵ bis R⁹ die oben für Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben, und R², R³ und R^{4a} jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl.

25

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in der allgemeinen Formel (I) -Z- gleich -O-, -Y- gleich -N(R⁹)_{2-a}-, und a = 2.

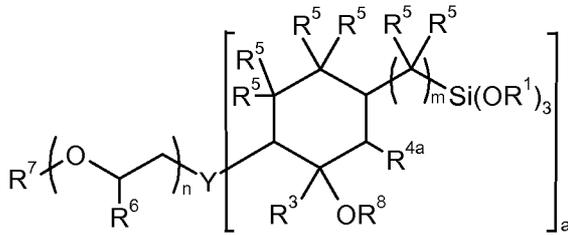
30 In einer weiteren ganz bevorzugten Ausführungsform ist in der allgemeinen Formel (I) -Z- gleich -O-, -Y- gleich -N(R⁹)_{2-a}-, a = 1 sowie R⁹ = R⁸, und R⁸, R⁹ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₇-C₂₀-Aryloyl, Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den Mono- und Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) -Z- gleich -CHR^{4b}-; und R² bildet zusammen mit R^{4a} eine Alkylkette -R²-R^{4a}-, wobei diese Alkylkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂- und -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂-C(R⁵)₂-, und R³ und R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem

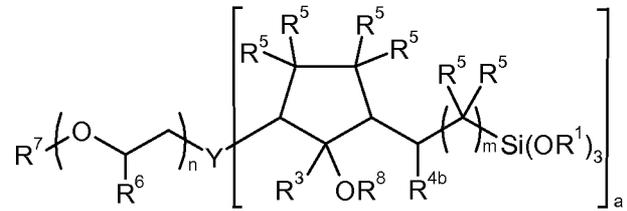
oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl; oder R² bildet zusammen mit R^{4b} eine Alkylenkette -R²-R^{4b}-, wobei diese Alkylenkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -C(R⁵)₂- und -C(R⁵)₂-C(R⁵)₂-, und R³ und R^{4a} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl;

5

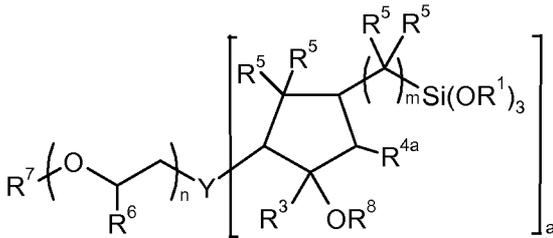
Besonders bevorzugte Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane dieser Ausführungsform haben die Formel (I-d1), (I-d2), (I-d3) oder (I-d4),



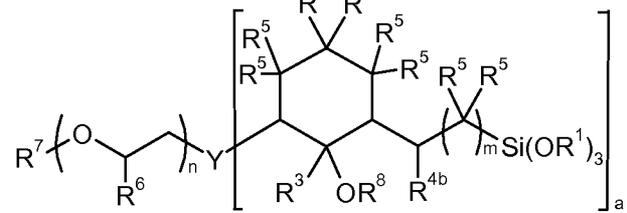
(I-d1)



(I-d2)



(I-d3)



(I-d4)

10

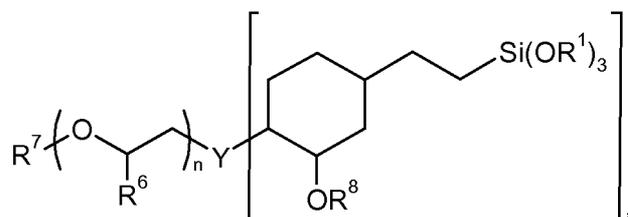
worin Y, a, m, n, R¹ und R⁵ bis R⁹ die oben für Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben, und R³, R^{4a} und R^{4b} jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl.

15

Ganz besonders bevorzugt sind die Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der Formel (I-d1). In einer Variante dieser ganz bevorzugten Ausführungsform ist m = 2, und R³ = R^{4a} = R⁵ = H.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach auch Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der Formel (I-d11),



(I-d11)

worin Y, a, n, R¹ und R⁶ bis R⁹ die oben für Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

5 Die Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) können verdünnt oder unverdünnt auf unterschiedlichen Stufen der Herstellung von wässrigen Suspensionen zugegeben werden, nämlich bereits bei der Herstellung der Bindemittel oder erst auf der Stufe des Anmachens der Bindemittel mit Wasser. Sie können also beispielsweise bei der Mahlung von Zement vor, zusammen mit oder nach der Zugabe von Mahlhilfsmitteln, Frühfestigkeitserhö-
10 hren, anderen Fließmitteln und Wasserreduktionsmitteln, oder alleine zugegeben werden. Sie können ebenfalls auf Komponenten von oder auf fertige Trockenmörtelmischungen aufgesprüht werden. Sie entfalten ihre Wirkung dann zu dem Zeitpunkt, wenn die pulverförmigen Mischungen oder Granulate mit Wasser zwecks Anwendung in Form wässriger Suspensionen in Kontakt gebracht werden.

15 Die Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) sind im Allgemeinen wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Sie können flüssig oder fest sein, häufig besitzen sie eine wachsartige Konsistenz. Vorteilhaft ist die Bereitstellung der Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) in Form einer wässrigen Lösung, um die Dosierung bei den möglichen Anwendungen zu erleichtern. Diese wässrige Lösung kann weitere Additive wie
20 Entlüfter, Entschäumer, Emulgatoren und Ähnliches enthalten. Ebenso können Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) als Pulver oder auch als Pulver, das einen Träger wie beispielsweise Kieselsäure oder CaCO₃ enthält, oder als Schuppen bereitgestellt werden. Bevorzugt ist die Bereitstellung der Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der all-
25 gemeinen Formel (I) in Form einer wässrigen Lösung oder als Pulver.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch die Verwendung von Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) als Dispergiermittel in wässrigen Suspensionen aus einer Gesteinskörnung und einem hydraulischen Bindemittel.

30 Bei der wässrigen Suspension handelt es sich im Allgemeinen um eine Baustoffmischung, vorzugsweise um Beton oder Mörtel.

Bei der Verwendung von Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) als Dispergiermittel für wässrige Suspensionen aus einer Gesteinskörnung und einem hydraulischen Bindemittel bindet das Alkyltrialkoxysilan vermutlich kovalent an Silikat-Phasen von
35 Partikeln des hydraulischen Bindemittels. Demgemäß sollte Alkyltrialkoxysilan beispielsweise an Tricalciumsilikat (Alit)- und/oder Dicalciumsilikat (Belit)-Phasen der Klinkerpartikel im Zement binden. Selbstverständlich sollte es aber auch an Silicatphasen binden, die in der gewählten Gesteinskörnung vorliegen. Besonders eignen sich Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane
40 der allgemeinen Formel (I) daher für hydraulische Bindemittel, die einen SiO₂-Gehalt von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse des hydraulischen Bindemittels, aufweisen. Unter hydraulischen Bindemitteln werden Bindemittel verstanden, die nach dem Anmachen mit

Wasser sowohl an der Luft als auch unter Wasser erhärten, und nach dem Erhärten selbst unter Wasser fest und raumbeständig bleiben.

5 Die verwendete Menge an Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilan der allgemeinen Formel (I) ist von den an die wässrige Suspension gestellten Anforderungen abhängig. Im Allgemeinen werden die Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilane in einer Menge von 0,005 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des hydraulischen Bindemittels, in der wässrigen Suspension verwendet. Vorzugsweise werden die Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des hydraulischen Bindemittels, verwendet.

Die Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) können vor der Zugabe der anderen Komponenten, gleichzeitig mit einer oder mehreren anderen Komponenten, 15 oder nach der Zugabe der anderen Komponenten zugesetzt werden. Dabei kann die gesamte Menge an Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilanen auf einmal oder portionsweise zugesetzt werden.

Bevorzugte hydraulische Bindemittel sind ausgewählt aus Zement, hydraulischem Kalk und 20 geopolymerem Silicatbindemittel. Besonders bevorzugt ist das hydraulische Bindemittel ausgewählt aus Zement und geopolymerem Silicatbindemittel. Ganz besonders bevorzugt ist das hydraulische Bindemittel ausgewählt aus Portlandzement, Portlandhüttenzement, Portlandsilicatzement, Portlandpuzzolanzement, Portlandflugaschezement, Portlandschieferzement, Portlandkalksteinzement, Portlandkompositzement, Hochofenzement, Puzzolanzement, Kompositzement und Gemischen davon. 25

Unter dem Begriff „Gesteinskörnung“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Arten von Zuschlagsstoffen zu verstehen, die in hydraulische Bindemittel eingeschlossen werden können und eine geeignete Raumbeständigkeit aufweisen. Die Gesteinskörnungen können aus 30 natürlichen Lagerstätten stammen oder bei der Wiederverwertung von Baustoffen oder als industrielles Nebenerzeugnis anfallen. Geeignete Gesteinskörnungen sind beispielsweise ungebrochene Kiese und Sand, Schotter, Splitte, Brechsande, Felsgesteine, Hochofenschlacke, Klinkerbruch, recycelter Betonsplitt, Bims, Lavasand, Lavakies, Kieselgur, Blähschiefer, Blähton, Hüttenbims, Schwerspat (Baryt), Magnetit, Hämatit, Limonit und Schrott. 35

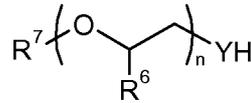
Als Zugabewasser für die wässrige Suspension eignet sich beispielsweise Trinkwasser, Grundwasser und natürliches Oberflächenwasser (z.B. Fluss-, See-, Quellwasser).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine wässrige Suspension, die als Dispergiermittel die Mono- und/oder Bisalkylentrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I) und eine Gesteinskörnung sowie ein hydraulisches Bindemittel enthält. 40

- Die genaue Menge des in der wässrigen Suspension eingesetzten hydraulischen Bindemittels sowie das Verhältnis von Wasser zu hydraulischem Bindemittel hängt entscheidend von den Anforderungen ab, die an die wässrige Suspension und an den sich daraus ausbildenden, ausgehärteten Feststoff gestellt werden. Gleiches gilt für die Art der einzusetzenden Gesteinskörnung, die zu verwendende Korngruppe und die relative Menge, insbesondere die relative Menge zum hydraulischen Bindemittel. Auch die Frage, ob und ggf. welche Hilfsmittel, Hilfsstoffe und/oder Fasern zugesetzt werden, hängt entscheidend von den speziellen Anforderungen ab. Art und Menge dieser Komponenten, die für eine spezielle Anwendung zu verwenden sind, sind beispielsweise in zahlreichen DIN EN-Normen genau festgelegt. Beispielsweise finden sich für Beton und dessen einzelne Komponenten Angaben in den folgenden Normen: DIN EN 206-1, DIN EN 197, DIN EN 12620, DIN EN 13139, DIN EN 13055-1, DIN EN 934-2, DIN EN 14889, DIN EN 1008. Für Mörtel finden sich insbesondere in der Norm DIN EN 998-2 Angaben zur Art und Menge der jeweils für spezielle Anwendungen einzusetzenden Komponenten.
- Im Allgemeinen liegt der Gehalt an hydraulischem Bindemittel zwischen 100 und 600 kg/m³, der Gehalt an Gesteinskörnung zwischen 1000 und 3000 kg/m³ und der Wassergehalt zwischen 50 und 600 kg/m³, bezogen auf einen m³ an wässriger Suspension. Typischerweise beträgt das Verhältnis von Wasser zu hydraulischem Bindemittel 0,3 bis 0,6.
- Die Menge an Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilan der allgemeinen Formel (I) in der wässrigen Suspension beträgt grundsätzlich 0,005 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten hydraulischen Bindemittels.
- Optional können Zusatzmittel in der wässrigen Suspension vorhanden sein. „Zusatzmittel“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind flüssige, pulverförmige oder granuliert Stoffe, die der Suspension in kleinen Mengen, bezogen auf die Trockenmasse des hydraulischen Bindemittels, zugegeben werden können. Sie beeinflussen durch chemische und/oder physikalische Wirkung die Eigenschaften der Suspension. Geeignete Zusatzmittel umfassen Abbindebeschleuniger, Abbindeverzögerer, Luftporenbildner, Dichtungsmittel, Schaumbildner, Entschäumer, Erstarrungsbeschleuniger, Erhärtungsbeschleuniger, Korrosionsinhibitoren, Sedimentationsreduzierer, weitere Fließmittel und Wasserreduktionsmittel, z.B. Polycarboxylatether, Betanaphthylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (BNS), Ligninsulfonat, sulfoniertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat und Gemische davon.
- Optional können ferner Zusatzstoffe und Fasern in der wässrigen Suspension vorhanden sein. „Zusatzstoffe“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind feine anorganische oder organische Stoffe, die verwendet werden, um Eigenschaften gezielt zu verbessern. Dazu zählen nahezu inaktive Zusatzstoffe wie Gesteinsmehle oder Pigmente, sowie puzzolanische oder latent hydraulische Zusatzstoffe wie Trass, Flugasche, Silikastaub und Hüttensandmehl. „Fasern“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Stahlfasern, Polymerfasern und Glasfasern unterschiedlicher Größen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) mit den Schritten:

- 5 (i) β -Hydroxyalkylierung eines Polyetheralkohols oder Polyetheramins der allgemeinen Formel (II),

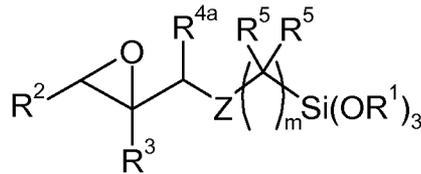


(II)

worin Y, n, R⁶ und R⁷ die die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit einem oder mehreren Epoxysilanen der allgemeinen Formel (III),

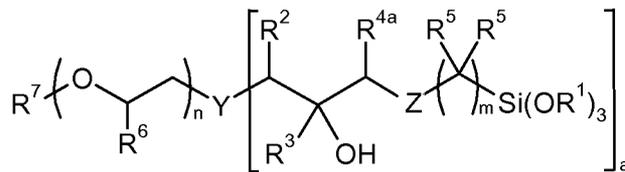


(III)

15

worin Z, m, R¹, R², R³, R^{4a} und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

unter Ausbildung von speziellen Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I-a),

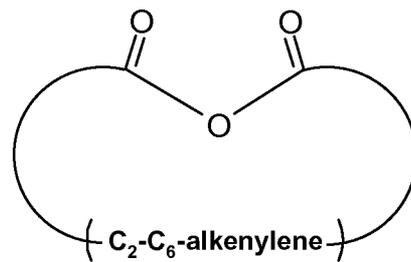
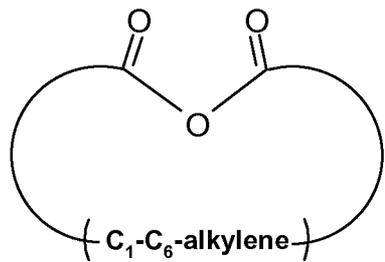


20

(I-a)

worin Y, Z, m, n, R¹, R², R³, R^{4a}, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben, und

- 25 (ii) optional Acylierung oder Alkylierung der in Schritt (i) ausgebildeten Hydroxy-Funktionalität und gegebenenfalls der sekundären Amin-Funktion der speziellen Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I-a) unter Verwendung eines Acylierungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäurechloriden der Formel R⁸Cl, Carbonsäureanhydriden der Formel (R⁸)₂O, worin R⁸ für C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₂₀-Alkenoyl oder C₇-C₂₀-Aryloyl steht, cyclischen Carbonsäureanhydriden der Formel (IV-b1) und cyclischen Carbonsäureanhydriden der Formel (IV-b2),
- 30



- 5 oder unter Verwendung eines Alkylierungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^8X , worin R^8 für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_2 - C_{20} -Alkynyl steht und X für Cl, Br, I, $OS(=O)_2CF_3$ (Trifluoromethansulfonat), $OS(=O)_2CH_3$ (Methansulfonat) oder Toluolsulfonat steht.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „ C_1 - C_6 -alkylen“ die acyclischen Kohlenwasserstoff-Einheiten Methylen, Ethylen, n-Propylen, 1-Methylethylen, n-Butylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, 1,1-Dimethylethylen, n-Pentylen, 1-Methylbutylen, 2-Methylbutylen, 3-Methylbutylen, 1,1-Dimethylpropylen, 2,2-Dimethylpropylen, 1,2-Dimethylpropylen, 1-Ethylpropylen, n-Hexylen, 1-Methylpentylen, 2-Methylpentylen, 3-Methylpentylen, 4-Methylpentylen, 1,1-Dimethylbutylen, 1,2-Dimethylbutylen, 1,3-Dimethylbutylen, 2,2-Dimethylbutylen, 2,3-Dimethylbutylen, 3,3-Dimethylbutylen, 1-Ethylbutylen, 2-Ethylbutylen, 1-Ethyl-1-methylpropylen, 1-Ethyl-2-methylpropylen, 2-Ethyl-1-methylpropylen und 2-Ethyl-2-methylpropylen.
- 20 Entsprechend umfasst der Ausdruck „ C_2 - C_6 -alkenylene“ die acyclischen Kohlenwasserstoff-Einheiten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen Ethenylen, Prop-1-enyl, Prop-2-enyl, 2-Methylprop-2-enylen, 1-Methylprop-2-enylen, But-3-enylen, But-2-enylen, Pent-1-enylen, Pent-2-enylen, Pent-3-enylen, 1-Methylbut-1-enylen, 2-Methylbut-1-enylen, 3-Methylbut-1-enylen, 1-Methylbut-2-enylen, 2-Methylbut-2-enylen, 3-Methylbut-2-enylen, 1-Methylbut-3-enylen, 2-Methylbut-3-enylen, 3-Methylbut-3-enylen, 1-Ethylprop-1-enylen, 1-Ethylprop-2-enylen, Hex-1-enylen, Hex-2-enylen, Hex-3-enylen, Hex-4-enylen, Hex-5-enylen, 1-Methylpent-1-enylen, 2-Methylpent-1-enylen, 3-Methylpent-1-enylen, 4-Methylpent-1-enylen, 1-Methylpent-2-enylen, 2-Methylpent-2-enylen, 3-Methylpent-2-enylen, 4-Methylpent-2-enylen, 1-Methylpent-3-enylen, 2-Methylpent-3-enylen, 3-Methylpent-3-enylen, 4-Methylpent-3-enylen, 1-Methylpent-4-enylen, 2-Methylpent-4-enylen, 3-Methylpent-4-enylen, 4-Methylpent-4-enylen, 1,2-Dimethylbut-1-enylen, 1,3-Dimethylbut-1-enylen, 3,3-Dimethylbut-1-enylen, 1,1-Dimethylbut-2-enylen, 1,2-Dimethylbut-2-enylen, 1,3-Dimethylbut-2-enylen, 2,3-Dimethylbut-2-enylen, 1,1-Dimethylbut-3-enylen, 1,2-Dimethylbut-3-enylen, 1,3-Dimethylbut-3-enylen, 2,2-Dimethylbut-3-enylen und 2,3-Dimethylbut-3-enylen.

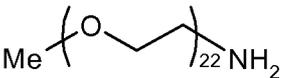
35

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass die Erfindung dadurch beschränkt wird.

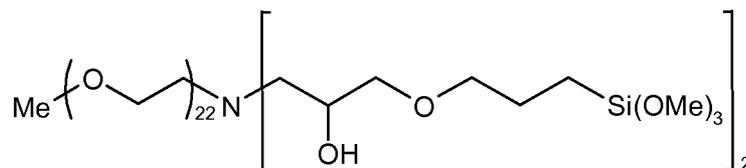
Beispiele

Beispiel 1: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkylentrimethoxysilan der Formel (I-a1)

5

Pluriol®A 1020 E-Amin: 

- 10 50,0 g (50 mmol, M = 1000 g/mol) Pluriol®A 1020 E-Amin (Polyoxyethylenamin-Gemisch mit einer gemittelten Anzahl an Oxyethylen-Einheiten von 22) werden in einen vorgetrockneten 100 mL-Dreihalskolben gegeben und in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 70 °C erhitzt. Dann werden 24,82 g (105 mmol, M = 236,34 g/mol) Glycidyloxypropyltrimethoxysilan unter Rühren zugesetzt und die Reaktionsmischung weiter bei 100 °C gerührt. Im zeitlichen Abstand von 2 h
- 15 wird der Fortgang der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1; R_f (Pluriol®A 1020 E-Amin) = 0,1, R_f (Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) = 0,74, R_f (Zwischenprodukt mit einer Silan-Kopfgruppe) = 0,3, R_f (Produkt) = 0,5) bestimmt. Nach 4 h ist Pluriol®A 1020 E-Amin vollständig abreagiert und die Reaktion wird beendet.



20

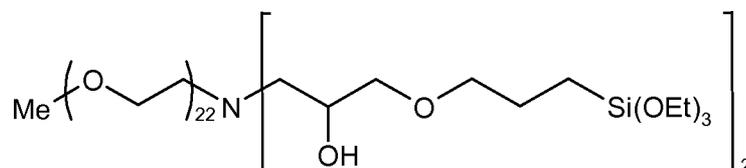
(I-a1)

pH, (5 % in Wasser): 7

- 25 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.2 ppm, broad s, 2 H, OH; 2.5-2.9 ppm, m, 6 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.8 ppm, m, 94 H, O-CH₂-CH₂-O/CHOH; 3.5-3.6 ppm, m, 18 H, Si-O-CH₃.

Beispiel 2: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkylentriethoxysilan der Formel (I-a2)

30



(I-a2)

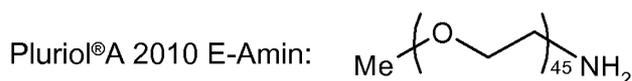
40,0 g (40 mmol, M = 1000 g/mol) Pluriol®A 1020 E-Amin werden in einen vorgetrockneten 100 mL-Dreihalskolben gegeben und in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 70 °C erhitzt. Dann

werden 23,4 g (82 mmol, M = 278,4 g/mol) Glycidyloxypropyltriethoxysilan unter Rühren zuge-
 setzt und die Reaktionsmischung weiter bei 100 °C gerührt. Im zeitlichen Abstand von 2 h wird
 der Fortgang der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 :
 1; R_f (Pluriol®A 1020 E-Amin) = 0,1, R_f (Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) = 0,74, R_f (Zwi-
 5 schenprodukt mit einer Silan-Kopfgruppe) = 0,3, R_f (Produkt) = 0,5) bestimmt. Nach 8 h ist Plu-
 riol®A 1020 E-Amin vollständig abreagiert.

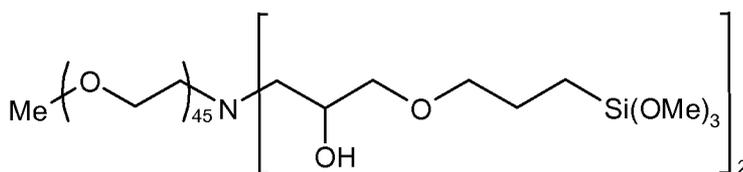
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 1.2 ppm, t, 18 H, Si-O-CH₂-
 CH₃; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.5-2.9 ppm, m, 6 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-
 10 3.6 ppm, m, 10 H, CH₂-O; 3.6-3.7 ppm, m, 82 H, O-CH₂-CH₂-O; 3.8 ppm, m, 14 H, Si-O-CH₂-
 CH₃/CH-OH.

Beispiel 3: Synthese von erfindungsgemäßigem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkylentrimethoxy-
 silan der Formel (I-a3)

15



20 100,0 g (50 mmol, M = 2000 g/mol) Pluriol®A 2010 E-Amin (Polyoxyethylenamin-Gemisch mit
 einer gemittelten Anzahl an Oxyethylen-Einheiten von 45) werden in einen vorgetrockneten
 250 mL-Vierhalskolben gegeben und in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 70 °C erhitzt. Dann
 werden 24,8 g (103 mmol, M = 236,3 g/mol) Glycidyloxypropyltrimethoxysilan unter Rühren zu-
 gesetzt und die Reaktionsmischung für 8 h bei 120 °C und für weitere 7 h bei 140 °C gerührt. Im
 25 zeitlichen Abstand von 3 h wird der Fortgang der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie.
 Nach 15 h ist Pluriol®A 1020 E-Amin vollständig abreagiert.



(I-a3)

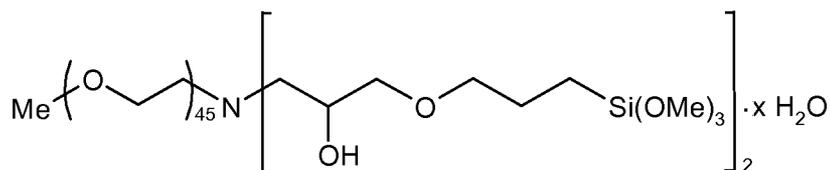
30

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-
 CH₂-Si; 2.2 ppm, broad s, 2 H, OH; 2.5-2.9 ppm, m, 6 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.8
 ppm, m, 188 H, O-CH₂-CH₂-O und CHOH; 3.5-3.6 ppm, m, 18 H, Si-O-CH₃.

35 Beispiel 4: Synthese von erfindungsgemäßigem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkylentrimethoxy-
 silan der Formel (I-a4)

100,0 g (50 mmol, M = 2000 g/mol) Pluriol®A 2010 E-Amin werden in einen vorgetrockneten
 250 mL-Vierhalskolben gegeben und in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt. Dann

werden zunächst 0,05 g (2,5 mmol; M = 18 g/mol) deionisiertes Wasser und im Anschluss 24,8 g (103 mmol, M = 236,3 g/mol) Glycidyloxypropyltrimethoxysilan unter Rühren zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C erwärmt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Temperatur auf 140 °C erhöht, 9 h bei dieser Temperatur gerührt und erneut 0,05 g deionisiertes Wasser zugesetzt. Nach weiteren 2 h wird die Reaktion beendet.



(I-a4)

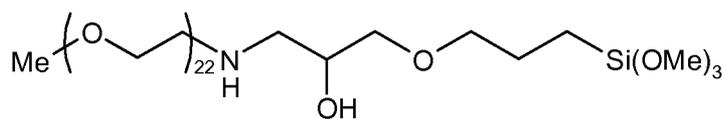
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.2 ppm, broad s, 2 H, OH; 2.5-2.9 ppm, m, 6 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.9 ppm, m, 188 H, O-CH₂-CH₂-O und CHOH; 3.5-3.6 ppm, m, 18 H, Si-O-CH₃.

Beispiel 5: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-a5)

15

50,0 g (50 mmol, M = 1000 g/mol) Pluriol®A 1020 E-Amin werden in einen vorgetrockneten 100 mL-Dreihalskolben gegeben und in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt. Dann werden 12,4 g (52 mmol, M = 236,3 g/mol) Glycidyloxypropyltrimethoxysilan unter Rühren zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 140 °C erhitzt und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle 4 h wird per Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1) der Fortschritt der Reaktion verfolgt. Auf dem Ansatz bildet sich eine Haut. Nach 12 h wird die Reaktion beendet.

20



(I-a5)

25

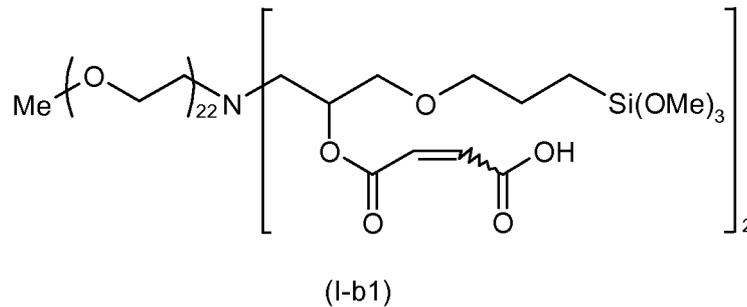
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.8 ppm, m, 2 H, CH₂-CH₂-Si; 1.60-1.80 ppm, m, 2 H, CH₂-CH₂-Si; 2.5-2.9 ppm, m, 4 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.9 ppm, m, 95 H, O-CH₂-CH₂-O und CHOH; 3.5-3.6 ppm, m, 18 H, Si-O-CH₃.

Beispiel 6: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-b1)

30

15,0 g (10,2 mmol, M = 1472,7 g/mol) des in Beispiel 1 erhaltenen Rohprodukts von (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-a1) werden in einen vorgetrockneten

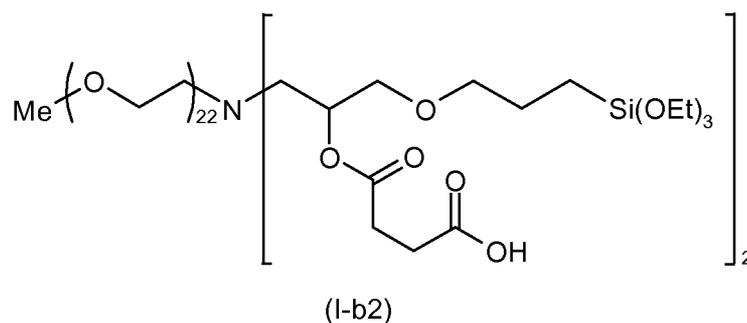
100 mL-Dreihalskolben gegeben und im Vakuum auf 40 °C erhitzt. Nach 30 min ist keine Blasenbildung mehr zu beobachten. Dann werden 2,1 g (20,9 mmol, M = 98 g/mol) Maleinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 70 °C erhitzt und bei dieser Temperatur gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 2 h ist das Startmaterial vollständig abgereagert und die Reaktion wird beendet.



10 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.2 ppm, broad s, 1 H, OH; 2.5-2.9 ppm, m, 6 H, CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.8 ppm, m, 94 H, O-CH₂-CH₂-O; 3.5-3.6 ppm, m, 18 H, Si-O-CH₃; 4.2-4.4 ppm, m, 2H, CHOC(=O); 6.2 ppm, d, 2H, CH-C(O)OH; 6.4 ppm, d, 2 H, CH-C(=O)O-C.

15 Beispiel 7: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltriethoxysilan der Formel (I-b2)

25,0 g (16,1 mmol, M = 1556,8 g/mol) des aus Beispiel 2 erhaltenen (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltriethoxysilans der Formel (I-a2) werden in einen vorgetrockneten 100 mL-Dreihalskolben gegeben und im Vakuum auf 70 °C erhitzt. Nachdem sich das Alkyltriethoxysilan der Formel (I-a2) verflüssigt hat, werden 3,37 g (33,0 mmol, M = 100 g/mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 70 °C gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 2 h ist das Startmaterial vollständig abgereagert und die Reaktion wird beendet.



pH (5% in Wasser): 4-5

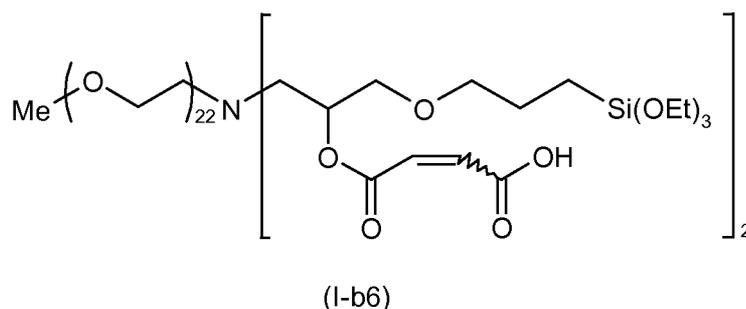
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 1.2 ppm, t, 18 H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$; 1.65-1.75 ppm, m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 2.55-2.65 ppm, m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2$; 2.7-2.8 ppm, m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-N}$; 3.35 ppm, s, 3 H, O-CH_3 ; 3.4-3.7 ppm, m, 94 H, $\text{CH}_2\text{-O}$; 3.8 ppm, q, 12 H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$; 5.1 ppm, m, 2 H CHOC(=O) ; 8-9 ppm, broad s, 2 H, COOH .

5

Beispiel 8: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltriethoxysilan der Formel (I-b6)

21,1 g (13,7 mmol, $M = 1556,8 \text{ g/mol}$) des in Beispiel 2 erhaltenen (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltriethoxysilans der Formel (I-a2) werden in einen vorgetrockneten 100 mL-Dreihalskolben gegeben und auf 70°C erhitzt. Nachdem sich das Alkyltriethoxysilan der Formel (I-a2) verflüssigt hat, werden 2,8 g (28,0 mmol, $M = 98 \text{ g/mol}$) Maleinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 70°C gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Wasser}$ 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 4 h ist das Startmaterial vollständig abreagiert und die Reaktion wird beendet.

15

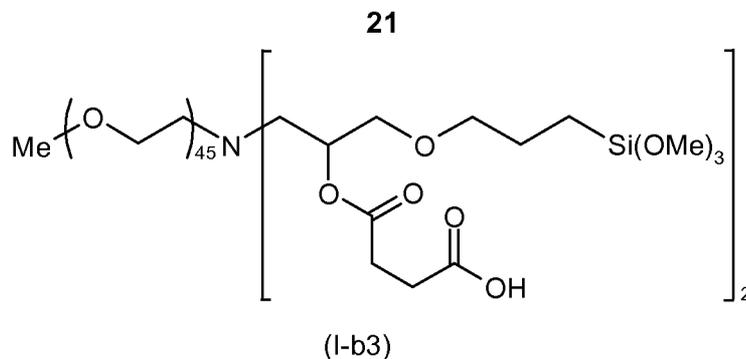


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 1.2 ppm, t, 18 H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$; 1.65-1.75 ppm, m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 2.3-2.8 ppm, m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-N}$; 3.35, s, 3 H, O-CH_3 ; 3.4-3.7 ppm, m, 90 H, $\text{CH}_2\text{-O}$; 3.8 ppm, q, 12 H, $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$; 4.2-4.3, m, 2 H, HCOC(=O) ; 6.2 d, CH-C(O)OH , 6.4, d, CH-C(=O)O-C ; 10-11 ppm, broad s, 2 H, COOH .

Beispiel 9: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-b3)

50,0 g (20,2 mmol, $M = 2472,6 \text{ g/mol}$) des aus Beispiel 3 erhaltenen (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilans der Formel (I-a3) werden in einen vorgetrockneten 250 mL-Vierhalskolben gegeben und auf 80°C erhitzt. Nachdem sich das Alkyltrimethoxysilan der Formel (I-a3) verflüssigt hat, werden 4,25 g (41,4 mmol, $M = 100 \text{ g/mol}$) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 80°C gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Wasser}$ 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 6 h ist das Startmaterial vollständig abreagiert und die Reaktion wird beendet.

35



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.5-2.9 ppm, m, 14 H, CH₂-CO₂ und CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.8 ppm, m, 206 H, O-CH₂-CH₂-O, Si-OCH₃; 5.1 ppm, m, 2 H CHOC(O); 11-12 ppm, broad s, 2 H, COOH.

Beispiel 10: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-b3)

10 50,0 g (20,2 mmol, M = 2472,6 g/mol) des aus Beispiel 4 erhaltenen (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilans der Formel (I-a4) werden in einen vorgetrockneten 250 mL-Vierhalskolben gegeben und auf 80 °C erhitzt. Nachdem sich das Alkyltrimethoxysilan der Formel (I-a4) verflüssigt hat, werden 4,25 g (41,4 mmol, M = 100 g/mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 80 °C gerührt.

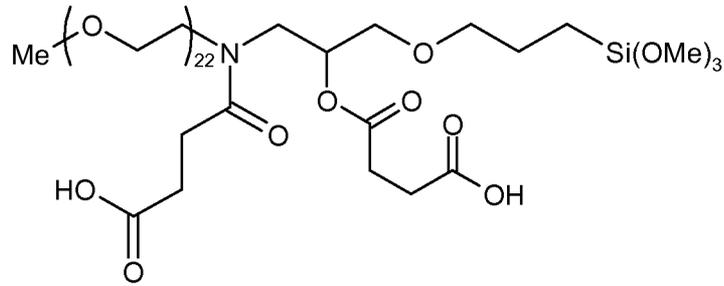
15 Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 6 h ist das Startmaterial vollständig abreagiert und die Reaktion wird beendet.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.6-0.7 ppm, m, 4 H CH₂-CH₂-Si; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, CH₂-CH₂-Si; 2.5-2.9 ppm, m, 10 H, CH₂-CO₂ und CH₂-N; 3.35, s, 3 H, O-CH₃; 3.4-3.8 ppm, m, 210 H, O-CH₂-CH₂-O, Si-OCH₃ und CH₂-N; 5.1 ppm, m, 2 H CHOC(O); 11-12 ppm, broad s, 2 H, COOH.

Beispiel 11: Synthese von erfindungsgemäßem (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrimethoxysilan der Formel (I-b5)

29,03 g (23,5 mmol, M = 1236,3 g/mol) des aus Beispiel 5 erhaltenen (Polyoxyethylen)amino-alkyltrimethoxysilans der Formel (I-a5) werden in einen vorgetrockneten 50 mL-Einhalbskolben gegeben und auf 100 °C erhitzt. Nachdem sich das Alkyltrimethoxysilan der Formel (I-a5) verflüssigt hat, werden 4,7 g (47 mmol, M = 100 g/mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 140 °C 4 h lang gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (CHCl₃/MeOH/Wasser 88 : 11 : 1) verfolgt. Nach 4 h ist das Startmaterial vollständig abreagiert und die Reaktion wird beendet.

22



(I-b5)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.6\text{-}0.7$ ppm, m, 4 H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 1.65-1.75 ppm, m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$; 2.5-2.9 ppm, m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2$; 3.35, s, 3 H, O-CH_3 ; 3.4-3.8 ppm, m, 100 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, Si-OCH_3 und $\text{CH}_2\text{-N}$; 5.1 ppm, m, 1 H CHOC(O) ; 11-12 ppm, broad s, 2 H, COOH .

Vergleichsbeispiel 1: Synthese des Polycarboxylatethers (PCE) (V)

Sokalan[®]PA 25 XS: Polyacrylsäure (M = 5000 g/mol)

10

Pluriol[®]A 1020 E: $\text{Me} \left(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2 \right)_{22} \text{OH}$

In einen Kolben werden Sokalan[®]PA 25 XS (3,0 Äquivalente, M = 5000 g/mol), Pluriol[®]A 1020 E (1,0 Äquivalent, M = 1000 g/mol) und katalytische Mengen Methylsulfonsäure gegeben. Dann wird bei einem Druck von 20 mbar und einer Temperatur von 175 °C so lange das bei der Veresterung freiwerdende Kondensationswasser entfernt, bis Pluriol[®]A 1020 E laut Dünnschichtchromatographie vollständig abreagiert ist.

Vergleichsbeispiel 2: Synthese von (Polyoxyalkylen)trioxypropylenamino-bis-methylenphosphonsäure (VI)

Die (Polyoxyalkylen)trioxypropylenamino-bis-methylenphosphonsäure (VI) wird gemäß FR 2696736, Beispiel 1 b) ausgehend von Jeffamine[®]M 1000 hergestellt.

25

Anwendungsbeispiele 12 bis 28: Bestimmung der Frischmörtelkonsistenz

Zunächst wird ein standardisierter Mörtel gemäß DIN EN196-1 hergestellt aus

- 30 - 450 g Zement ("Heidelberger Zement" CEM I, 42,5 R),
- 1350 g Sand und
- 225 g deionisiertes Wasser (unter Berücksichtigung des später mit dem Fließmittel zugesetzten Wassers).

35 Die Mörtel-Komponenten werden 90 s vermischt, dann mit einer wässrigen Mischung enthaltend ein Fließmittel (0,10 bis 0,20 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Zements) und

5 Degressal®SD 40 als Entschäumer (7 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des entsprechenden Fließmittels) versetzt und weitere 60 s vermischt. Der so hergestellte Mörtel wird in zwei Schichten in eine Kegelstumpfform eingefüllt, wobei jede Mörtelschicht mit 10 leichten Stößen mittels Stößel so verteilt wird, dass eine gleichmäßige Füllung der Kegelstumpfform erreicht wird. Danach wird der überstehende Mörtel bündig abgestreift. Nach 10 bis 15 s wird der Setztrichter langsam senkrecht nach oben abgezogen und der Mörtel durch 15 Hubstöße (ein Hubstoß pro Sekunde) ausgebreitet. Der Durchmesser des Mörtelkuchens wird an zwei zueinander im rechten Winkel stehenden Stellen gemessen. Der Mittelwert dieser zwei Messungen ist als Ausbreitmaß in Tabelle 1 wiedergegeben.

10

Nach der Messung wird der Mörtel vom Ausbreittisch entfernt. Der Versuch wird nach 30, 60, 90, 120 und 150 min mit demselben Mörtel wiederholt. Auf diese Weise bestimmte Ausbreitmaße von Mörtel mit unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Bsp.	Zusatzmittel ^[1]	Gew.-% bezogen auf Zement	Ausbreitmaß Mörtel [cm]					
			1 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
12	ohne (Vgl.)	-	17,7	15,7	15,0	13,4		
13	Bissilan I-a1	0,10	21,5	18,6	17,8	16,6		
14	Bissilan I-a1	0,20	26,7	20,9	19,4	18,0	17,0	
15	Bissilan I-b1	0,10	22,8	19,7	18,1	16,8		
16	Bissilan I-b1	0,20	25,5	22,4	20,0	19,1	17,8	
17	Bissilan I-a2	0,10	21,1	19,8	18,9	18,7		17,3
18	Bissilan I-a2	0,20	22,3	21,2	21,0	20,2	20,2	19,4
19	Bissilan I-b2	0,20	25,5	21,6	19,7	18,1	17,7	16,5
20	Bissilan I-b6	0,20	26,3	21,7	19,7	18,1	17,0	16,0
21	PCE V	0,10	26,1	20,3	18,5	16,0		
22	PCE V + Bissilan I-b2	0,08 0,02	25,1	19,1	16,3	15,3		
23	PCE V + Bissilan I-b2	0,10 0,02	26,8	19,4	16,6	15,7		
24	Bissilan I-b3	0,20	26,6	22,3	20,6	19,3	18,4	17,5
25	Bissilan I-a4	0,20	26,1	21,1	19,2	18,2	18,2	17,3
26	Bisphosphonsäure VI	0,20	22,5	19,0	17,7	16,5		
27	Monosilan I-a5	0,20	24,6	20,8	19,6	18,3	18,1	17,4
28	Monosilan I-b5	0,20	26,8	20,9	19,0	18,1	17,5	16,9

^[1] Zusatzmittel enthält daneben jeweils 7 Gew.-% des Entschäumers Degressal®SD 40 bezogen auf das Trockengewicht des jeweiligen Fließmittels.

^[2] Wasserzementwert (w/z) = 0,50; Verhältnis von Sand zu Zement = 3,0.

Anhand der Werte in Tabelle 1 wird deutlich, dass es durch den Zusatz der erfindungsgemäßen (Polyoxyethylen)amino-bis-alkyltrialkoxysilane, Silane (I-1a), (I-a2), (I-a4), (I-b1), (I-b2), (I-b3), (I-b6), (I-a5), (I-b5) (Bsp. 13-20, 24, 25, 27 und 28), gelingt, den Mörtel auf höhere Ausbreitmaße zu verflüssigen.

Bsp. 12 der Tabelle 1 sind zum Vergleich die Ausbreitmaße desselben Mörtels ohne Fließmittelzusatz gezeigt. Wie zu sehen ist, liegt das Ausbreitmaß anfänglich bei ca. 17,7 cm und geht dann bereits innerhalb von 90 min auf 13,4 cm zurück. Bereits die Zugabe von nur 0,10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Zements, eines der erfindungsgemäßen

Bissilane (I-a1), (I-a2) oder (I-b1) (Bsp. 13, 15, 17) führt zu einem Ansteigen des Ausbreitmaßes um ca. 3 bis 5 cm. Dieses lässt sich durch Erhöhung der Fließmittel-Menge weiter steigern (siehe Bsp. 14, 16, 18-20, 24, 25, 27 und 28).

- 5 Im Vergleich zur Bisphosphonsäure VI (Beispiel 26) wird mit den erfindungsgemäßen Fließmitteln bei gleicher Menge (siehe Bsp. 14, 16, 18-20, 24, 25, 27, 28) ein stärkeres Ansteigen des Ausbreitmaßes erreicht.

- 10 Der Polycarboxylatether (PCE) V des Vergleichsbeispiels (Beispiel 21) ist bei kurzen Testzeiten bezüglich der Wirkung, den Mörtel auf bestimmte Ausbreitmaße zu verflüssigen, mit den erfindungsgemäßen Fließmitteln annähernd vergleichbar. Die Wirkung fällt allerdings schneller ab und kann über 90 min nicht mehr bestimmt werden.

Anwendungsbeispiele 29 bis 45: Bestimmung der dynamischen Viskosität

- 15 Für den bestimmungsgemäßen Gebrauch spielt neben der Verflüssigungswirkung auch die Absenkung der Viskosität des Frischmörtels eine bedeutende Rolle. Die Viskosität ist ein Maß für die Fließfähigkeit und im vorliegenden Zusammenhang auch ein Maß für die Pump- und Verarbeitbarkeit des Frischmörtels. Niedrigere Viskositätswerte führen dabei zu einer besseren Verarbeitbarkeit, insbesondere zu einer besseren Pumpbarkeit des Frischmörtels. Außerdem wird
20 die Platzierbarkeit des Frischmörtels in Formen vereinfacht.

- Die Viskosität wird an einem Anton Paar-Rheometer MCR 102 gemessen. Der für diese Messungen verwendete Mörtel ist hergestellt gemäß DIN EN196-1, wie oben beschrieben. Als
25 Messsystem wird eine spezielle Zelle für Baumaterialien (BMC-90) verwendet. Dabei wird der Rührer ST59-2V-44.3/120 eingesetzt. Es werden jeweils 10 Messungen bei einer Scherrate von 10 s^{-1} durchgeführt. Die Messzeit jeder Messung beträgt 5 Sekunden. Zwischen den Messungen wird das System für 595 Sekunden stehen gelassen, ohne zu rühren. Die dabei bestimmten Werte für die dynamische Viskosität sind in Tabelle 2 gezeigt.

30

Tabelle 2

Bsp.	Zusatzmittel ^[1] (Gew.-% bezogen auf Zement ^[2])	Dynamische Viskosität des Mörtels [mPa•s]					
		1 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
29	Bisphosphonsäure VI (0,20)	86	122	140	153	161	146
30	PCE V (0,10)	1583	3050	12036	621605	1023167	1922460
31	PCE V (0,08) + Bissilan I-b2 (0,02)	94	2650	259796	682254	912002	1560932
32	PCE V (0,10) + Bissilan I-b2 (0,02)	83	87	120	142	196	230
33	Bissilan I-a1 (0,10)	433	15022	437448	821556	1012217	1811457
34	Bissilan I-a1 (0,20)	72	81	92	118	115	138
35	Bissilan I-b1 (0,10)	267	14697	357544	591309	1151576	1479875
36	Bissilan I-b1 (0,20)	40	50	58	65	72	79
37	Bissilan I-a2 (0,20)	471	1027	81738	394504	403734	806765
38	Bissilan I-b2 (0,20)	130	152	138	172	165	178
39	Bissilan I-b5 (0,20)	92	94	117	136	143	151
40	Bissilan I-b3 (0,20)	-	-	-	50	51	56
41	Bissilan I-a4 (0,20)	-	-	-	244	97	96
42	Bissilan I-a3 (0,20)	-	-	-	102	69	75
43	Bissilan I-b4 (0,20)	-	-	-	38	36	36
44	Monosilan I-a5 (0,20)	-	-	-	194	88	104
45	Monosilan I-b5 (0,20)	-	-	-	73	65	76

^[1] Zusatzmittel enthält daneben jeweils 7 Gew.-% des Entschäumers Degressal®SD 40 bezogen auf das Trockengewicht des jeweiligen Fließmittels.

^[2]Wasserzementwert (w/z) = 0,50; Verhältnis von Sand zu Zement = 3,0.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	Dynamische Viskosität des Mörtels [mPa•s]								
	60 min	80 min	90 min	100 min	110 min	120 min	130 min	140 min	150 min
29	146								
30	3104904								
31	2326906								
32	74719	747140	1238010						
33	3204085								
34	137								
35	2628725								
36	87								
37	1196279								
38	184								
39	161								
40	59	71	78	76	82	83	86	85	80
41	96	115	124	114	115	121	119	122	117
42	82	96	104	127	121	130	125	132	143
43	35	38	42	44	46	50	52	54	59
44	121	136	178	111	119	145	157	352	26785
45	101	195	131	154	137	189	158	291	32821

- Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, steigt die dynamische Viskosität bei Verwendung von PEC (V) (Beispiel 30) im Mörtel in vergleichsweise kurzer Zeit stark an. Dies führt zu einer verringerten Fließfähigkeit und im Ergebnis insbesondere dazu, dass die Zeitdauer, während der eine Verarbeitung des Mörtels möglich ist, deutlich verkürzt ist.
- Die erfindungsgemäßen Bissilane (I-a1), (I-a3), (I-a4) und (I-b1) bis (I-b4) (Beispiele 34, 36 und 38 bis 43) bewirken zumindest ab einer gewissen Menge im Vergleich zu PEC (V) (Beispiel 30) einen deutlich langsameren Anstieg der dynamischen Viskosität. Die Viskositätswerte liegen dabei zumeist unter den Werten, die durch die Verwendung des Fließmittels Bisphosphonsäure (VI) (Beispiel 29) erreicht werden.
- Beispiel 31 der Tabelle 2 zeigt, dass bei geringen Dosierungen des Bissilans kein PCE eingespart werden kann. Allerdings kann durch eine geringe Zugabe von Bissilan zu einem normal dosierten PCE eine hohe Steigerung des viskositätsvermindernden Effektes erzielt werden (Beispiel 32). Dieser Effekt ist aber zeitlich begrenzt. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine weitere Verlängerung des gewünschten Effektes durch höhere Dosierung des Bissilans erreicht werden kann.

Anwendungsbeispiele 46 bis 55: Bestimmung der Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit

Der Mörtel für die prismenförmigen Probekörper wird gemäß DIN EN 196-1 hergestellt, wie oben beschrieben. Jedoch mit dem Unterschied, dass die Zusatzmittel direkt mit dem Wasser zum Zement zugesetzt werden, noch bevor der Sand beigemischt wird. Pro zu bestimmendem Wert werden drei Mörtelprismen hergestellt, um etwaige Messunsicherheiten auszugleichen.

Die Prismenformen mit den Abmessungen 40 x 40 x 160 mm werden auf einen Rütteltisch aufgespannt. Dann wird der Mörtel gleichmäßig verteilt in die Prismenformen eingefüllt und durch Vibration über einen Zeitraum von 120 Sekunden (Amplitude der Vibration: 0,7 mm) verdichtet. Anschließend werden die Formen ausgespannt und überschüssiger Mörtel wird bündig abgestreift. Die Formen werden abgedeckt und 24 h bis zum Ausschalen bei 20 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 90 % normgerecht gelagert. Im Anschluss wird der hergestellte Mörtel-Probekörper entformt und bis unmittelbar vor Messbeginn weiter bei 20 °C und 90 % Luftfeuchtigkeit gelagert.

Als erstes werden jeweils drei der erhaltenen Mörtelprismen dazu verwendet, die Biegezugfestigkeit zu bestimmen. Anschließend erfolgt die Messung der Druckfestigkeit an den bei der Biegezugfestigkeitsbestimmung entstandenen sechs Prismenhälften.

20

Die Bestimmung der Biegezugfestigkeit erfolgt mittels einer Maschine der Firma Form+Test Prüfsysteme, Typ Mega 10-200-10DM1.

Tabelle 3 zeigt die anhand der Mörtelprismen bestimmten Werte der Biegezugfestigkeit (Mittelwerte aus jeweils drei Messwerten).

25

Tabelle 3

Bsp.	Zusatzmittel ^[1]	Gew.-% bezogen auf Zement ^[2]	Biegezugfestigkeit [N/mm ²]			
			24 h	168 h	336 h	720 h
46	ohne (Vgl.)	-	4,39	5,76	6,64	7,02
47	Bissilan I-a1	0,23	0,00	6,92	7,26	7,87
48	Bissilan I-b1	0,23	0,00	7,33	8,02	8,07
49	Bissilan I-a2	0,23	0,00	6,82	7,23	8,10
50	Bissilan I-b2	0,23	0,00	7,05	-	-

^[1] Zusatzmittel enthält daneben jeweils 7 Gew.-% des Entschäumers Degressal®SD 40 bezogen auf das Trockengewicht des jeweiligen Fließmittels.

^[2] Wasserzementwert (w/z) = 0,50; Verhältnis von Sand zu Zement = 3,0.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit erfolgt mittels einer Maschine der Firma Form+Test Prüfsysteme, Typ Mega 10-200-10DM1.

35

Tabelle 4 zeigt die anhand der Prismenhälften bestimmten Werte für die Druckfestigkeit der hergestellten Mörtel (Mittelwerte aus jeweils sechs Messwerten).

5 Tabelle 4

Bsp.	Zusatzmittel	Gew.-% bezogen auf Zement	Druckfestigkeit [N/mm ²]			
			24 h	168 h	336 h	720 h
51	ohne (Vgl.)	-	19,90	41,91	46,39	49,98
52	Bissilan I-a1	0,23	0,00	44,62	43,83	48,61
53	Bissilan I-b1	0,23	0,00	45,11	48,81	54,24
54	Bissilan I-a2	0,23	0,00	43,01	48,39	54,45
55	Bissilan I-b2	0,23	0,00	42,10	-	-

10 Wie den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen ist, wird sowohl die Biegezugfestigkeit als auch die Druckfestigkeit des erhärteten Mörtels durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Bissilane, (I-a2), (I-b1) und (I-b2) (Tabelle 3, Beispiele 47 bis 50; Tabelle 4, Beispiele 52 bis 55) spätestens nach 7 Tagen (168 h) positiv beeinflusst, wie der Vergleich mit einem Mörtel der gleichen Zusammensetzung, jedoch ohne Fließmittelzusatz (Tabelle 3, Beispiel 46; Tabelle 4, Beispiel 51) zeigt.

15 Anwendungsbeispiele 56 bis 63: Messung von Hydratationswärmern

Der Herstellung des Mörtels erfolgt gemäß DIN EN 196-1, wie oben im Zusammenhang mit den Anwendungsbeispielen 46 bis 55 beschrieben. Die Zusatzmittel werden auch hier bereits am Anfang der Mörtelherstellung mit dem Wasser zugesetzt.

20 Der frisch hergestellte Mörtel wird jeweils in einen Behälter gegeben. In dem Behälter wird dann ein Temperatursensor (K-Typ-Temperatursensor, B & B Thermo-Technik GmbH) angebracht. Ein zweiter Behälter wird mit Hilfsmittel-freiem Mörtel befüllt und ebenfalls mit einer Temperatursonde versetzt. Die Behälter werden dann verschlossen und in geeigneter Weise durch Anbringen von Isolierplatten (Basotect®) isoliert. Dann wird die Temperatur über mehrere Stunden gemessen (Digital-4Canal-Thermometer, Voltcraft; PC Plus-Software, Voltcraft; K-Typ-Temperatursensor, B & B Thermo-Technik GmbH) und jeweils die Zeit festgehalten, bei der der Temperaturhöchstwert erreicht wird. Die Differenz der beiden Zeiten (Verzögerungszeit) ist in nachstehender Tabelle 5 gezeigt.

30

Tabelle 5

Bsp.	Zusatzmittel ^[1]	Gew.-% bezogen auf Zement ^[2]	Verzögerungszeit [min]
56	Bissilan I-a2	0,20	942
57	Bissilan I-b2	0,20	795
58	Bissilan I-b6	0,20	831
59	Bissilan I-a1	0,20	1077
60	Bissilan I-b1	0,20	639
61	Monosilan I-a5	0,20	453
62	Monosilan I-b5	0,20	342
63	Bisphosphonsäure VI (Vgl.)	0,20	1020

^[1] Zusatzmittel enthält daneben jeweils 7 Gew.-% des Entschäumers Degressal®SD 40, bezogen auf das Trockengewicht des jeweiligen Fließmittels.

^[2] Wasserzementwert (w/z) = 0,50; Verhältnis von Sand zu Zement = 3,0.

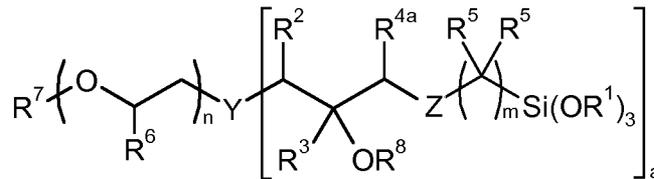
Wie anhand der in Tabelle 5 aufgeführten Verzögerungszeiten deutlich wird, verzögern die erfindungsgemäßen Silane (I-a2), (I-a5), (I-b1), (I-b2), (I-b5) und (I-b6) (Bsp. 56 bis 62) die Frühfestigkeitsentwicklung des Mörtels weniger stark als das Fließmittel gemäß Stand der Technik, Bisphosphonsäure (VI).

Zusammenfassend zeigen die Anwendungsbeispiele 12 bis 63, dass sich die erfindungsgemäßen Mono- und Bissilane (I-a) und (I-b) ähnlich gut zur Verflüssigung von Mörtel bei festgelegtem Wasser/Zement-Wert eignen wie die häufig für diesen Zweck eingesetzten Polycarboxylatether, wie beispielsweise PCE (V). Im Gegensatz zur Verwendung von Polycarboxylatethern steigt die Viskosität des Mörtels aber bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mono- und Bissilane (I-a) und (I-b) bei weitem nicht so schnell an, was die Verarbeitbarkeit des Mörtels verbessert und insbesondere die Zeitdauer verlängert, in der eine Verarbeitung (Pumpen, Einbauen, Verteilen) von Mörtel möglich ist.

Patentansprüche

1. Mono- und Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I),

5

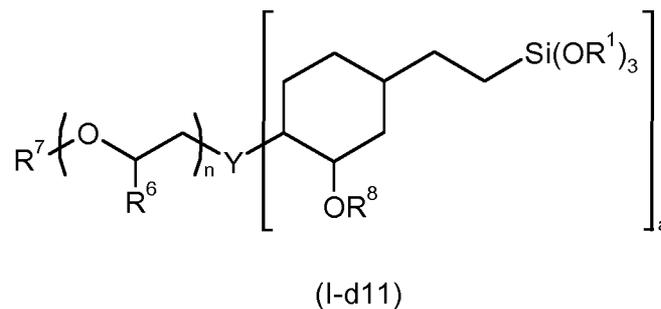


(I)

worin bedeuten:

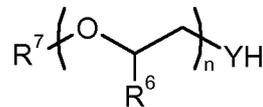
- Y– ist –O– oder –N(R⁹)_{2-a}–;
- Z– ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus –O– und –CHR^{4b}–;
- a ist 1, wenn –Y– = –O–; und 1 oder 2, wenn –Y– = –N(R⁹)_{2-a}–;
- m ist eine natürliche Zahl von 1 bis 20;
- n ist eine natürliche Zahl von 7 bis 200;
- R¹ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und Phenyl;
- R², R³, R^{4a} und R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl; oder
- R² bildet zusammen mit R^{4a} eine Alkylkette –R²–R^{4a}–, wobei die Alkylkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus –C(R⁵)₂–C(R⁵)₂– und –C(R⁵)₂–C(R⁵)₂–C(R⁵)₂–, und R³ und R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl; oder
- R² bildet zusammen mit R^{4b} eine Alkylkette –R²–R^{4b}–, wobei die Alkylkette ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus –C(R⁵)₂– und –C(R⁵)₂–C(R⁵)₂–, und R³ und R^{4a} sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl;
- R⁵ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C₁-C₆-Alkyl;
- R⁶ ist jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl und Ethyl;
- R⁷ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, und C₇-C₂₀-Aryloyl;
- R⁸ und R⁹ sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkinyl, C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₂₀-Alkenoyl, sowie ω-Carboxy-(C₁-C₆-alkyl)carbonyl und Salzen davon, ω-Carboxy-(C₂-C₆-alkenyl)carbonyl und Salzen davon, sowie C₇-C₂₀-Aryloyl.

2. Alkyltrialkoxysilane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $-Z-$ = $-O-$ ist, und R^2 , R^3 , R^{4a} jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl.
- 5
3. Alkyltrialkoxysilane gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 3$ und $R^5 = H$ ist.
- 10
4. Alkyltrialkoxysilane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $-Z-$ ausgewählt ist aus $-CHR^{4b}-$, und R^2 zusammen mit R^{4b} eine Alkylkette $-R^2-R^{4b}-$ bildet, wobei die Alkylkette ausgewählt ist aus $-C(R^5)_2-$ und $-C(R^5)_2-C(R^5)_2-$, und R^3 und R^{4a} jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H und linearem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl;
- 15
5. Alkyltrialkoxysilane gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkyltrialkoxysilane die Formel (I-d11) aufweisen,



- 20
- worin Y, a, n, R^1 und R^6 bis R^9 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
6. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $-Y-$ = $-N(R^9)_{2-a}-$ und $a = 1$ oder 2 ist.
- 25
7. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $-Y-$ = $-O-$, und $a = 1$ ist.
8. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass $R^8 = H$ ist.
- 30
9. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^8 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carboxy- $(C_1$ - C_6 -alkyl)carbonyl und Carboxy- $(C_2$ - C_6 -alkenyl)carbonyl.
- 35
10. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass n eine natürliche Zahl von 21 bis 120 ist.

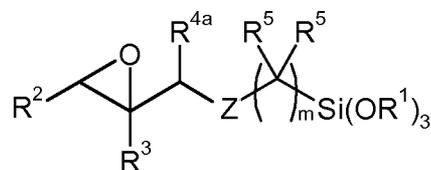
11. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass $R^6 = H$ ist.
12. Alkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 ausgewählt ist aus Methyl und Acetyl.
13. Verwendung von Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Dispergiermittel in wässrigen Suspensionen aus einer Gesteinskörnung und einem hydraulischen Bindemittel.
14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das hydraulische Bindemittel ausgewählt ist aus Zement und geopolymerem Silikat-Bindemittel.
15. Wässrige Suspension enthaltend als Dispergiermittel Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, eine Gesteinskörnung und ein hydraulisches Bindemittel.
16. Verfahren zur Herstellung von Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 mit den Schritten:
- (i) β -Hydroxyalkylierung eines Polyetheralkohols oder Polyetheramins der allgemeinen Formel (II),



(II)

worin Y, n, R^6 und R^7 die in einem der Ansprüche 1 bis 12 angegebene Bedeutung haben,

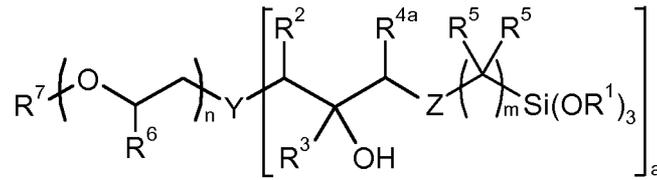
mit einem oder mehreren Epoxysilanen der allgemeinen Formel (III),



(III)

worin Z, m, R^1 , R^2 , R^3 , R^{4a} , R^{4b} und R^5 die in einem der Ansprüche 1 bis 12 angegebene Bedeutung haben,

unter Ausbildung von speziellen Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilanen der allgemeinen Formel (I-a),



5

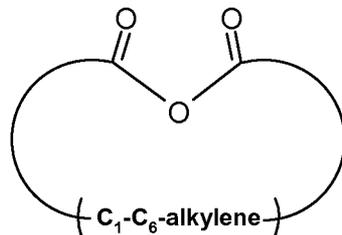
(I-a)

worin Y, Z, m, n, R¹, R², R³, R^{4a}, R^{4b}, R⁵, R⁶ und R⁷ die in einem der Ansprüche 1 bis 12 angegebene Bedeutung haben, und

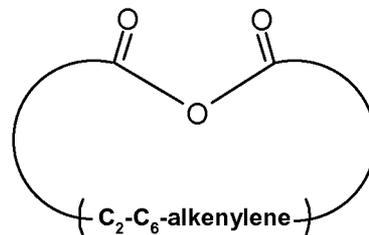
10

- (ii) optional Acylierung oder Alkylierung der in Schritt (i) ausgebildeten Hydroxy-Funktionalität und gegebenenfalls der sekundären Amin-Funktion der speziellen Mono- und/oder Bisalkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel (I-a) unter Verwendung eines Acylierungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäurechloriden der Formel R⁸Cl, Carbonsäureanhydriden der Formel (R⁸)₂O, worin R⁸ für C₁-C₂₀-Alkanoyl, C₃-C₂₀-Alkenoyl oder C₇-C₂₀-Aryloyl steht, cyclischen Carbonsäureanhydriden der Formel (IV-b1) und cyclischen Carbonsäureanhydriden der Formel (IV-b2),

15



(IV-b1)



(IV-b2)

20

oder unter Verwendung eines Alkylierungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R⁸X, worin R⁸ für C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinylyl steht und X für Cl, Br, I, OS(=O)₂CF₃ (Trifluoromethansulfonat), OS(=O)₂CH₃ (Methansulfonat) oder Toluolsulfonat steht.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/073270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/336 C08G65/22 C04B24/42
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)
C08G C04B
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, 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.
X	US 5 085 694 A (CIFUENTES MARTIN E [US]) 4 February 1992 (1992-02-04) claims 1,4-7 page 4, column 2, line 10 - line 40 -----	1-4,6, 8-12,16
X	US 6 133 347 A (VICKERS JR THOMAS M [US] ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) claims 1,10 example 1 -----	13-15
A	US 2011/190420 A1 (NAGELSDIEK RENE [DE] ET AL) 4 August 2011 (2011-08-04) claim 1 paragraph [0192] paragraph [0122] ----- -/--	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 application or patent 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 28 January 2016	Date of mailing of the international search report 03/02/2016
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 O'Sullivan, Timothy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/073270

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/068110 A1 (SCHUBERT FRANK [DE] ET AL) 22 March 2012 (2012-03-22) claim 1; example 1 -----	1-16
A	US 2008/111103 A1 (HEITNER HOWARD [US]) 15 May 2008 (2008-05-15) claim 1; example 11 -----	1-16
X,P	WO 2015/049227 A1 (BASF SE [DE]) 9 April 2015 (2015-04-09) claims 1-18 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/073270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5085694	A	04-02-1992	JP 2977987 B2 15-11-1999
			JP H04342782 A 30-11-1992
			US 5085694 A 04-02-1992

US 6133347	A	17-10-2000	AT 338082 T 15-09-2006
			AU 6155500 A 30-01-2001
			DE 60030448 T2 30-08-2007
			EP 1203046 A1 08-05-2002
			ES 2270856 T3 16-04-2007
			JP 4611587 B2 12-01-2011
			JP 2003504294 A 04-02-2003
			US 6133347 A 17-10-2000
			US 6451881 B1 17-09-2002
			US 6492461 B1 10-12-2002
			WO 0104185 A1 18-01-2001

US 2011190420	A1	04-08-2011	EP 2315730 A2 04-05-2011
			JP 5771523 B2 02-09-2015
			JP 2012500311 A 05-01-2012
			US 2011190420 A1 04-08-2011
			WO 2010020401 A2 25-02-2010

US 2012068110	A1	22-03-2012	CN 102482427 A 30-05-2012
			DE 102009022627 A1 02-12-2010
			EP 2435501 A1 04-04-2012
			US 2012068110 A1 22-03-2012
			WO 2010136281 A1 02-12-2010

US 2008111103	A1	15-05-2008	AP 2459 A 13-09-2012
			AU 2008214212 A1 14-08-2008
			BR PI0807077 A2 08-04-2014
			CA 2677249 A1 14-08-2008
			CN 101605730 A 16-12-2009
			EP 2109590 A1 21-10-2009
			ES 2410356 T3 01-07-2013
			JP 5350271 B2 27-11-2013
			JP 2010527383 A 12-08-2010
			RU 2009133306 A 20-03-2011
			SI 2109590 T1 30-10-2013
			UA 98135 C2 25-04-2012
			US 2008111103 A1 15-05-2008
			US 2010116750 A1 13-05-2010
			US 2010120995 A1 13-05-2010
WO 2008097671 A1 14-08-2008			

WO 2015049227	A1	09-04-2015	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/336 C08G65/22 C04B24/42
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 085 694 A (CIFUENTES MARTIN E [US]) 4. Februar 1992 (1992-02-04) Ansprüche 1,4-7 Seite 4, Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 40 -----	1-4,6, 8-12,16
X	US 6 133 347 A (VICKERS JR THOMAS M [US] ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Ansprüche 1,10 Beispiel 1 -----	13-15
A	US 2011/190420 A1 (NAGELSDIEK RENE [DE] ET AL) 4. August 2011 (2011-08-04) Anspruch 1 Absatz [0192] Absatz [0122] -----	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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

28. Januar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2016

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

O'Sullivan, Timothy

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/068110 A1 (SCHUBERT FRANK [DE] ET AL) 22. März 2012 (2012-03-22) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-16
A	US 2008/111103 A1 (HEITNER HOWARD [US]) 15. Mai 2008 (2008-05-15) Anspruch 1; Beispiel 11 -----	1-16
X,P	WO 2015/049227 A1 (BASF SE [DE]) 9. April 2015 (2015-04-09) Ansprüche 1-18 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/073270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5085694	A	04-02-1992	JP 2977987 B2 15-11-1999
			JP H04342782 A 30-11-1992
			US 5085694 A 04-02-1992

US 6133347	A	17-10-2000	AT 338082 T 15-09-2006
			AU 6155500 A 30-01-2001
			DE 60030448 T2 30-08-2007
			EP 1203046 A1 08-05-2002
			ES 2270856 T3 16-04-2007
			JP 4611587 B2 12-01-2011
			JP 2003504294 A 04-02-2003
			US 6133347 A 17-10-2000
			US 6451881 B1 17-09-2002
			US 6492461 B1 10-12-2002
			WO 0104185 A1 18-01-2001

US 2011190420	A1	04-08-2011	EP 2315730 A2 04-05-2011
			JP 5771523 B2 02-09-2015
			JP 2012500311 A 05-01-2012
			US 2011190420 A1 04-08-2011
			WO 2010020401 A2 25-02-2010

US 2012068110	A1	22-03-2012	CN 102482427 A 30-05-2012
			DE 102009022627 A1 02-12-2010
			EP 2435501 A1 04-04-2012
			US 2012068110 A1 22-03-2012
			WO 2010136281 A1 02-12-2010

US 2008111103	A1	15-05-2008	AP 2459 A 13-09-2012
			AU 2008214212 A1 14-08-2008
			BR PI0807077 A2 08-04-2014
			CA 2677249 A1 14-08-2008
			CN 101605730 A 16-12-2009
			EP 2109590 A1 21-10-2009
			ES 2410356 T3 01-07-2013
			JP 5350271 B2 27-11-2013
			JP 2010527383 A 12-08-2010
			RU 2009133306 A 20-03-2011
			SI 2109590 T1 30-10-2013
			UA 98135 C2 25-04-2012
			US 2008111103 A1 15-05-2008
			US 2010116750 A1 13-05-2010
			US 2010120995 A1 13-05-2010
WO 2008097671 A1 14-08-2008			

WO 2015049227	A1	09-04-2015	KEINE
