



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012146571/03, 30.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.03.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.04.2010 DE 102010003589.0;
01.06.2010 DE 102010029588.4

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2014 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 10.03.2015 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1086935 A2, 28.03.2001 . EP 0919526 A1, 02.06.1999. EP 1262464 A1, 04.12.2002. SU 753835 A1, 07.08.1980 . WO 2009039141 A1, 26.03.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.11.2012

(86) Заявка РСТ:
EP 2011/054941 (30.03.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/121038 (06.10.2011)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**ФРИДЕЛЬ Мануэль (CH),
ЛЕСИЦ Споменко (DE),
АЛЬБЕРТ Филипп (DE),
ШТАНДКЕ Буркхард (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(54) ГИДРАВЛИЧЕСКИ СХВАТЫВАЮЩАЯСЯ СМЕСЬ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ЛЕГКОЙ УБОРКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидравлически схватывающейся смеси, содержащей, % масс.: а) от 6 до 25% масс. цемента, б) от 50 до 90% масс. по меньшей мере одного заполнителя, причем максимальный размер зерен составляет от 8 до 63 мм и/или песка 5 мм, и с) от 0,001 до 8% масс. по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния, причем фторорганилзамещенным соединением кремния является 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилан, который

находится в твердой сыпучей форме на используемом в качестве подложки неорганическом материале. Изобретение также относится к способу получения смеси и к применению смеси по изобретению для изготовления строительных материалов. Технический результат - получение строительных материалов с поверхностью, обладающей грязеотталкивающими свойствами и долговременной пригодностью для легкой уборки. 5 н. и 6 з.п. ф-лы, 6 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 24/42 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012146571/03, 30.03.2011

(24) Effective date for property rights:
30.03.2011

Priority:

(30) Convention priority:
01.04.2010 DE 102010003589.0;
01.06.2010 DE 102010029588.4

(43) Application published: 10.05.2014 Bull. № 13

(45) Date of publication: 10.03.2015 Bull. № 7

(85) Commencement of national phase: 01.11.2012

(86) PCT application:
EP 2011/054941 (30.03.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/121038 (06.10.2011)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

**FRIDEL' Manuehl' (CH),
LESITs Spomenko (DE),
AL'BERT Filipp (DE),
ShTANDKE Burkkhard (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)

(54) **HYDRAULICALLY SETTING MIXTURE FOR EASY-TO-CLEAN STRUCTURAL MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a hydraulically setting mixture containing, wt %: a) 6-25 cement, b) 50-90 of at least one aggregate, wherein the maximum grain size ranges from 8 mm to 63 mm and/or sand with grain size of 5 mm, and c) 0.001-8 of at least one fluoroorganyl-substituted silicon compound, wherein the fluoroorganyl-substituted silicon compound is 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 -

tridecafluorooctyltrimethoxysilane which is in solid granular form on an inorganic material used as a substrate. The invention also relates to a method of producing the mixture and use of the mixture to produce structural materials.

EFFECT: obtaining structural materials with a surface having dirt-repellent properties and which is easy to clean for a long time.

11 cl, 6 ex, 1 tbl

C 2
6
9
7
5
3
4
2
5
R U

R U
2
5
4
3
7
5
6
C 2

Изобретение относится к особой гидравлически схватывающейся смеси, причем поверхность изготовленного из нее схватившегося, соответственно затвердевшего изделия обладает грязеотталкивающими свойствами.

5 Гидравлически схватывающиеся материалы, например, связанные цементом строительные материалы, используют в многочисленных важных сферах современного строительства, например, в качестве бетонных материалов для мощения въездов, тротуаров или террас. Загрязнение поверхностей подобных бетонных материалов, прежде всего их наружных поверхностей, самыми разными веществами, например, выхлопными газами транспортных средств и промышленными отходящими газами, в
10 частности, сажей, а также цветочной пылью, травяными пятнами, маслами, прежде всего моторными маслами, остатками напитков и пищи, в частности, кока-колой, кофе, красным вином или кетчупом, и загрязнение, обусловленное ростом микроорганизмов, прежде всего водорослей или грибков, представляет собой серьезную эстетическую проблему. В связи с этим в случае указанного выше применения гидравлически
15 схватившихся материалов желательнее придавать им грязеотталкивающие свойства (ниже называемые также пригодностью для легкой уборки).

Под грязеотталкивающими свойствами подразумевают способность поверхности материала противодействовать прониканию внутрь него как водных, так и маслянистых веществ и облегчить их удаление с поверхности.

20 Известно, что пригодность для легкой уборки обеспечивают посредством дополнительной обработки готовых отвердевших поверхностей различных материалов. Так, например, в европейском патенте EP 0838467 описано применение фторсодержащего силана, соответственно силановой системы, для улучшения качества поверхности. Недостатком подобных систем дополнительной обработки поверхности наряду с
25 необходимостью реализации дополнительной технологической операции после изготовления подобных материалов, соответственно строительных материалов, нередко является слишком низкая долговечность соответствующих покрытий, поскольку они подвержены атмосферному воздействию и истиранию.

Кроме того, известно, что свойства гидравлически твердеющих материалов, прежде
30 всего связанных цементом строительных материалов, можно повышать путем добавления средств модифицирования в массу. Так, например, в европейском патенте EP 0913370 описано использование содержащих силан водных эмульсий для придания указанным материалам водоотталкивающих (гидрофобных) свойств. К сожалению, при этом не удается обеспечить необходимую пригодность поверхностей для легкой
35 уборки.

Из патента США US 5650004 известна связанная цементом штукатурная смесь, которую используют для герметизации плавательных бассейнов. Водоотталкивающие свойства и повышенную долговечность указанной штукатурной смеси придают путем добавления модифицированных силаном порошков и пуццолановых наполнителей.
40 Недостаток указанной штукатурной смеси состоит в том, что несмотря на длительное сохранение водоотталкивающих свойств, а, следовательно, также способности отталкивать водные загрязнения, возможность обеспечения грязеотталкивающих свойств в указанном выше смысле отсутствует.

Из немецкого патента DE 10346082 известны гидравлически твердеющие смеси, особый состав которых обуславливает изменение структуры. Благодаря этому получают устойчивые к истиранию изделия с грязеотталкивающими поверхностями.

Из европейского патента EP 1445242 известны не связанные цементом штукатурки, соответственно покрытия для фасадов, которые обладают грязеотталкивающими

свойствами. Грязеотталкивающие свойства обеспечивают путем уменьшения микрошероховатости, что обуславливает отсутствие возможности проникания частиц грязи в поры и их фиксации в них.

5 Недостаток цитируемого изобретения состоит в том, что модифицированию подлежат основанные на жидком калиевом стекле, несвязанные цементом штукатурные смеси как таковые.

10 В основу настоящего изобретения была положена задача предложить другую гидравлически схватывающуюся, прежде всего связанную цементом смесь, причем поверхность получаемого из нее строительного материала после схватывания, соответственно затвердевания, обладает достаточно хорошими грязеотталкивающими свойствами, которые сохраняются в течение максимально длительного времени.

Указанная задача согласно изобретению решается в соответствии с приведенными в формуле изобретения отличительными признаками.

15 Неожиданно было обнаружено, что благодаря добавлению по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния, прежде всего фторорганилзамещенного силана и/или фторорганилзамещенного силоксана, к гидравлически схватывающейся смеси, обычно называемой также, в частности, бетонной смесью, получаемому из нее гидравлически схватившемуся, а также затвердевшему строительному материалу может быть придана долговременная пригодность для легкой уборки.

20 Таким образом, объектом настоящего изобретения является гидравлически схватывающаяся смесь прежде всего для строительных материалов с пригодностью для легкой уборки, содержащая:

а) от 6 до 25% масс., предпочтительно от 10 до 20% масс., особенно предпочтительно от 12 до 18% масс. цемента,

25 б) от 50 до 90% масс., предпочтительно от 65 до 85% масс., особенно предпочтительно от 70 до 80% масс. по меньшей мере одного заполнителя и

30 в) от 0,001 до 8% масс., предпочтительно от 0,003 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0,005 до 2% масс., еще более предпочтительно от 0,01 до 2% масс., в частности от 0,05 до 2% масс. по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния.

При этом сумма соответствующих используемых составных частей, соответственно компонентов смеси составляет 100% масс.

35 Согласно изобретению в зависимости от конкретного выбора компонентов а), б) и в) смеси в каждом случае соблюдают указанные выше общие количественные ограничения.

Используемые согласно изобретению фторорганилзамещенные соединения кремния предпочтительно выбраны из группы, включающей фторорганилзамещенные силаны, фторорганилзамещенные силоксаны и их смеси. В частности, используемые согласно изобретению фторорганилзамещенные соединения кремния предпочтительно выбраны 40 из группы, включающей мономерные фторалкилзамещенные силаны, фторалкилзамещенные силоксаны и их смеси. Примерами предпочтительных мономерных фторалкилзамещенных силанов являются 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилан и 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриметоксисилан. Согласно изобретению в качестве 45 фторорганилзамещенных соединений кремния равным образом можно использовать также препараты, основанные на смесях, содержащих по меньшей мере один указанный мономерный фторалкилзамещенный силан или фторалкилзамещенный силоксан и при необходимости по меньшей мере один другой органосилан, соответственно

органосилоксан, в частности алкилтриалкоксисилан с 1-16 атомами углерода, например, алкилтриетоксисилан или алкилтриэтоксисилан с алкилом, означающим метил, пропил, бутил, октил или гексадецил (упомянуты лишь некоторые из возможных соединений), или олигомерный органоалкоксисилан, причем подобные препараты выбраны из
5 группы, включающей водные, спиртовые и/или содержащие углеводород растворы или эмульсии. Препараты подобного типа известны, например, из немецких патентов DE 19606011, европейских патентов EP 0538555, EP 0675128, EP 0716127, EP 0716128, EP 0832911, EP 0846717, EP 0953591, EP 0960921, EP 1 033395, EP 1101787 и EP 1193302, а также из международных заявок WO 2006/010666, WO 2006/010388 и WO 2009/030538,
10 без ограничения данным перечнем.

Дополнительное преимущество используемых согласно изобретению фторорганических соединений кремния состоит в том, что силаны часто оказывают на препараты разжижающее действие. При этом используемые в данном случае фторорганические системы неожиданно не оказывают негативного воздействия
15 на прочность в непросушенном состоянии.

Кроме того, предлагаемая в изобретении гидравлически схватывающаяся смесь предпочтительно может содержать также в качестве других компонентов:

d) от 0,01 до 2% масс., предпочтительно от 0,05 до 0,5% масс. разжижителя и/или

e) от 0,01 до 1% масс. по меньшей мере одного другого вспомогательного компонента.

В предлагаемой в изобретении смеси можно использовать (соответственно указанные смеси могут содержать) любые обычные цементы, выбранные из группы, включающей
20 портландцементы, композитные цементы, цементы, содержащие пуццоланы, такие как летучая зола или микродиоксид кремния, и шлакопортландцементы. Так, например, цемент, используемый в предлагаемой в изобретении смеси, предпочтительно выбран
25 из группы, включающей портландцементы, композитные цементы и шлакопортландцементы, без ограничения указанным перечнем.

Так называемыми заполнителями, содержащимися в предлагаемой в изобретении смеси, могут являться, например, зернистые породы согласно EN 206-1:2000.

Заполнителями могут являться, в частности, агрегаты частиц, песок, гравий, каменная
30 мелочь, порфир, кварцевая мука, известковая мука, каменная мука или смеси указанных материалов, а также летучая зола, микродиоксид кремния и прочие силикатные добавки или их смеси. При этом под песком подразумевают, например, кварцевый песок или речной песок. Предпочтительными заполнителями являются гравий, каменная мелочь, дробленый песок, порфир, кварцевая мука, известковая мука, каменная мука или их
35 смеси. Предлагаемая в изобретении смесь предпочтительно может содержать, например заполнители, максимальный размер зерен которых, определяемый согласно DIN 1045-2, предпочтительно составляет от 8 до 63 мм, особенно предпочтительно 8 мм, 16 мм, 32 мм или 63 мм, прежде всего заполнители с максимальным размером зерен 32 мм. В особенно предпочтительном варианте заполнителем(-ями) является(-ются) агрегаты с
40 максимальным размером зерен 32 мм и/или песок с максимальным размером зерен 5 мм.

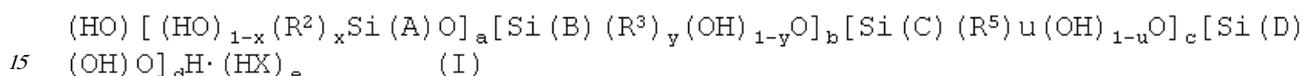
Предлагаемую в изобретении смесь, как правило, можно получать простым и экономичным методом, предусматривающим совместную подачу и смешивание предлагаемых в изобретении компонентов. В типичных случаях предлагаемую в
45 изобретении смесь, например, можно совмещать с водой и перемешивать в смесительном устройстве.

Так, например, в общем случае путем смешивания компонентов, указанных в основном пункте формулы изобретения, сначала можно приготовить гидравлически

схватывающуюся смесь. В случае совмещения приготовленной смеси при последующем применении с предусматриваемым в изобретении количеством воды могут быть добавлены другие указанные выше компоненты (при необходимости при эффективном перемешивании с использованием известных специалистам устройств, соответственно емкостей), причем полученная смесь, соответственно масса, может быть помещена в надлежащую форму и подвергнута гидравлическому схватыванию, соответственно затвердеванию.

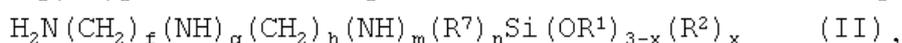
Предлагаемыми в изобретении фторорганизамещенными соединениями кремния могут являться:

(i) соединения, производные соединений общих формул I, II, III, IV и/или V, которые могут содержать сшивающие структурные элементы, образующие цепеобразные, циклические, сшитые и/или пространственно сшитые структуры, по меньшей мере одна из которых обладает идеализированной общей формулой I:



,
причем структурные элементы в формуле I являются производными алкоксисиланов общих формул II, III, IV и/или V, и причем

- A означает аминоалкильный остаток $H_2N(CH_2)_f(NH)_g(CH_2)_h(NH)_m(R^7)_n$ в структурном элементе, производном алкоксисилана общей формулы II:



в которой f означает целое число от 0 до 6; g означает 0, если f означает 0 или g означает 1, если f означает число более 0; h означает целое число от 0 до 6; x означает 0 или 1; m означает 0 или 1; n означает 0 или 1 при условии, что сумма (n+m) равна 0 или 2; и R^7 означает неразветвленную, разветвленную или циклическую двухвалентную алкильную группу с 1-16 атомами углерода,

- B означает фторалкильный остаток $R^4-Y-(CH_2)_k$ в структурном элементе, производном алкоксисилана общей формулы III:



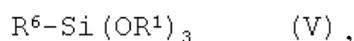
в которой R^4 означает моно-, олиго- или перфторированную алкильную группу с 1-9 атомами углерода или моно-, олиго- или перфторированную арильную группу; Y означает CH_2 -, O- или S-группу; R^3 означает неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу с 1-8 атомами углерода или арильную группу; k означает 0, 1 или 2, и y в формуле III и/или VI означает 0 или 1, причем R^4 предпочтительно означает группу формулы $F_3C(CF_2)_r$, в которой r означает число от 0 до 18, предпочтительно 5; Y предпочтительно означает CH_2 - или O-группу и k предпочтительно означает 1, если Y означает $-CH_2-$,

- C означает алкильный остаток R^5 в структурном элементе, производном алкоксисилана общей формулы IV:



в которой R^5 означает неразветвленную или разветвленную алкильную группу с 1-4 атомами углерода, в частности, метил, и u в формуле IV означает 0 или 1,

- D означает алкильный остаток R^6 в структурном элементе, производном алоксисилана общей формулы V:



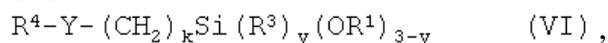
5 причем остаток R^6 в приведенных выше формулах означает неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу с 1-8 атомами углерода, и

остатки R^1 в формулах II, III, IV, V и/или VI независимо друг от друга означают неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу с 1-8 атомами углерода или арильную группу, независимо друг от друга предпочтительно метил, этил
10 или пропил; остатки R^2 , R^3 и/или R^5 в приведенных выше формулах независимо друг от друга означают неразветвленный или разветвленный алкильный остаток с 1-4 атомами углерода, предпочтительно независимо друг от друга метил или этил, и

- НХ в формуле (I) означает кислоту, причем X означает неорганический или
15 органический кислотный остаток, индексы x, y и z независимо друг от друга одинаковые и означают 0 или 1, индексы a, b, c, d и e независимо друг от друга означают целые числа, причем $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$ и $(a+b+c+d) \geq 2$, предпочтительно $(a+b+c+d) \geq 4$, особенно предпочтительно $(a+b+c+d) \geq 10$, и X означает, например, кислотный остаток хлорида, нитрата, формиата или ацетата,

20 или (ii) соединениями, в которых органосилоксаны являются продуктами совместной конденсации, продуктами блочной совместной конденсации или их смесями, производными по меньшей мере двух из указанных выше алкоксисиланов общих формул II, III, IV и V, предпочтительно алкоксисиланов формул II и III в молярном отношении $1: \leq 3,5$, или с индексами a, b, c и d в моле алкоксисиланов формул II, III, IV и V с молярным
25 отношением $0,1 \leq [a/b+c+d]$, в частности, $0,25 < [a/b+c+d] < 6000$, предпочтительно $1 \leq [a/b+c+d] \leq 3$, при условии, что $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$ и $d > 0$,

или (iii) мономерными фторорганизамещенными соединениями кремния общей формулы VI:



30 в которой R^4 , Y, R^1 , R^3 , k и y такие, как указано выше, и/или смесями нескольких мономерных соединений общей формулы VI.

Указанные выше фторорганизамещенные соединения кремния предпочтительно можно использовать также в виде водного препарата, например, водного раствора,
35 дисперсии или эмульсии. Это способствует дополнительному упрощению переработки содержащих цемент водных смесей. Подобными водными препаратами могут являться, в частности, водные дисперсии или эмульсии фторорганизамещенного силана и/или
40 силоксана, содержание фторорганизамещенного соединения кремния в которых составляет от 1,5 до 90% масс/, предпочтительно от 2 до 80% масс, особенно предпочтительно от 2,5 до 70% масс., еще более предпочтительно от 5 до 60% масс. (соответственно в пересчете на общую массу водной композиции).

В случае если используемые согласно изобретению фторорганизамещенные соединения кремния находятся в виде водной эмульсии, последние могут содержать по
45 меньшей мере один эмульгатор, предпочтительно выбранный из группы, включающей алкилсульфаты с 8-18 атомами углерода в алкиле, алкилсульфоэфиры и алкиларилсульфоэфиры с алкилом с 8-18 атомами углерода в гидрофобном остатке и 1-40 этиленоксидными, соответственно пропиленоксидными единицами, алкилсульфонаты с 8-18 атомами углерода в алкиле, алкарилсульфонаты с 8-18 атомами углерода в алкиле, кислые сложные эфиры сульфоянтарной кислоты с одноатомными

спиртами или алкилфенолами с 5-15 атомами углерода, соли щелочных металлов и аммония с карбоновыми кислотами с 8-20 атомами углерода в алкильном, арильном, алкиларильном или аралкильном остатке, алкилфосфаты и алкиларилфосфаты с 8-20 атомами углерода в органическом остатке, фосфаты простых алкиловых, соответственно алкиларильных эфиров с 8-20 атомами углерода в алкильном, соответственно алкиларильном остатке и 1-40 этиленоксидными единицами, алкилполигликоль и алкиларилполигликоль с 8-40 этиленоксидными единицами и 8-20 атомами углерода в алкильном или арильном остатке, блок-сополимер этиленоксида с пропиленоксидом с 8-40 этиленоксидными, соответственно пропиленоксидными единицами, продукты присоединения алкиламинов с 8-22 атомами углерода в алкильных остатках к этиленоксиду или пропиленоксиду, алкилполигликозиды с неразветвленными или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными алкильными остатками с 8-24 атомами углерода и олигогликозидными остатками с 1-10 единицами гексозы или пентозы, кремнийфункциональные поверхностно-активные вещества и смеси указанных эмульгаторов. Содержание эмульгатора в подобной эмульсии предпочтительно составляет от 0,01 до 5% масс. в пересчете на ее общую массу.

Кроме того, водная композиция используемого согласно изобретению фторорганилзамещенного соединения кремния предпочтительно может содержать также обычные вспомогательные вещества, выбранные из группы, включающей неорганические или органические кислоты, буферные вещества, фунгициды, антибактериальные средства, альгициды, микробиоциды, вещества для коррекции запаха, ингибиторы коррозии, консерванты и реологические вспомогательные компоненты.

Используемые согласно изобретению фторорганилзамещенные соединения кремния могут находиться в твердой или жидкой форме. Они могут находиться также в сыпучей, в частности, порошкообразной форме, которую можно диспергировать в воде.

Таким образом, в случае предлагаемой в изобретении смеси фторорганилзамещенное соединение кремния предпочтительно в твердой сыпучей форме может находиться на используемом в качестве подложки неорганическом материале, в частности, пористом, соответственно впитывающем материале, соответственно может быть сорбировано, в частности, поглощено этим материалом, который предпочтительно может находиться в твердой сыпучей форме и также может быть пригоден для диспергирования в воде. Обнаружено, что в подобном случае вещества можно особенно качественно и гомогенно вводить в предлагаемую в изобретении смесь.

В случае если фторорганилзамещенное соединение кремния находится в виде частиц, соответственно в порошкообразной форме, подобные формы можно использовать для получения предлагаемой в изобретении смеси как таковые или в виде дисперсии. Подобные фторорганилзамещенные соединения в виде частиц, соответственно порошкообразные фторорганилзамещенные соединения кремния можно получать путем нанесения предлагаемых в изобретении фторорганилзамещенных соединений кремния на подложки из неорганических материалов, таких как оксиды металлов, карбонаты металлов, сульфаты металлов, фосфаты металлов и/или сажи.

Оксидами металлов в соответствии с настоящим изобретением могут являться оксиды, гидроксиды или гидраты оксидов элементов главных групп I, II, III и/или IV, а также побочных групп IV, VI, VIIa и/или VIIc Периодической системы элементов, и/или церия. Предпочтительно используют кремниевые кислоты, такие как пламенные кремниевые кислоты, то есть пирогенно получаемые кремниевые кислоты, осажденные кремниевые кислоты и кристаллические кремниевые кислоты или цеолиты.

Кроме того, в качестве материалов подложки можно использовать карбонаты и/или гидрокарбонаты, сульфаты и/или гидросульфаты, а также фосфаты, гидрофосфаты и/или дигидрофосфаты указанных металлов, соответственно элементов.

В качестве материалов подложки можно использовать также неорганические материалы природного происхождения. Такими материалами являются, например, глина, керамзит, известковая мука, мел, гипс и/или каменная мука, например, сланцевая мука.

Пригодные формы в виде частиц, соответственно порошкообразные, в частности, сыпучие формы можно получать, например, путем обработки по меньшей мере одного из указанных выше материалов подложки по меньшей мере одним из указанных выше предлагаемых в изобретении жидких фторорганилзамещенных соединений кремния, соответственно препаратов. Обработку можно осуществлять, например, путем смачивания (смешивания, разминания, размалывания, окунания, наполнения водой) указанных выше материалов подложки по меньшей мере одним из указанных выше фторорганилзамещенных соединений кремния, соответственно препаратов, и последующей дополнительной термической обработки, например, в сушильном шкафу. Обработку можно выполнять также путем орошения материала подложки фторорганилзамещенным соединением кремния при необходимости при повышенной температуре, а также при необходимости в паровой форме. Обработку предпочтительно выполняют во внутреннем смесителе, например, смесителе Лёди. Можно осуществлять также предварительное или последующее измельчение и/или просеивание порошков. Изготовление пригодных форм в виде частиц, соответственно порошкообразных форм, можно выполнять, в частности, как описано в примере, приведенном в европейском патенте EP 0466958. Кроме того, пригодные формы в виде частиц, соответственно порошкообразные формы можно получать, например, как описано в патенте США US 7514494.

Средний размер частиц используемых согласно изобретению материалов подложки предпочтительно составляет от 1 нм до 100 мкм (включая любые промежуточные значения), предпочтительно от 2 нм до 10 мкм, особенно предпочтительно от 3 нм до 1 мкм, еще более предпочтительно от 5 до 500 нм. Средний размер материала подложки можно определять, например, методом просвечивающей электронной микроскопии.

Удельная поверхность используемых согласно изобретению материалов подложки предпочтительно составляет от 20 до 800 м²/г (включая любые промежуточные значения), предпочтительно от 25 до 600 м²/г, особенно предпочтительно от 50 до 500 м²/г, еще более предпочтительно от 60 до 400 м²/г, в частности, от 70 до 300 м²/г. Удельную поверхность (по БЭТ) можно определять, например, согласно DIN 66131.

Объем пор используемых согласно изобретению материалов подложки предпочтительно может составлять от 0,1 до 10 см³/г. Объем пор можно определять расчетным путем на основании суммарного объема микропор, мезопор и макропор. Объем микропор и мезопор определяют путем оценки изотермы поглощения азота по БЭТ, Де Бойеру и Бэрету, Джойнеру и Галенде. Определение объема макропор диаметром более 30 нм осуществляют методом ртутной порометрии. Для определения объема макропор образец в течение 15 часов сушат в сушильном шкафу при 100°C и дегазируют при комнатной температуре в вакууме. Для определения объема микропор и мезопор образец в течение 15 часов сушат в сушильном шкафу при 100°C и в течение одного часа дегазируют в вакууме при 200°C.

Наконец, в качестве материалов подложки можно использовать также сажи. В

качестве сажи можно использовать пигментные сажи со средним размером первичных частиц от 8 до 80 нм, предпочтительно от 10 до 35 нм, и DBP-числом от 40 до 200 мл/100 г, предпочтительно от 60 до 150 мл/100 г. DBP-число можно определять согласно DIN 53601 (DBP означает дибутилфталат). В качестве сажи можно использовать

5 пигментные, печные, газовые, канальные или ламповые сажи. Примерами пригодных саж являются цветная сажа FW 200, цветная сажа FW 2, цветная сажа FW 2 V, цветная сажа FW 1, цветная сажа FW 18, цветная сажа S 170, цветная сажа S 160, специальная сажа 6, специальная сажа 5, специальная сажа 4, специальная сажа 4A, Printex 150 T, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Printex 140 V, Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex

10 80, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex P, Printex 60, Printex XE 2, Printex L 6, Printex L, Printex 300, Printex 30, Printex 3, Printex 35, Printex 25, Printex 200, Printex A, Printex G, специальная сажа 550, специальная сажа 350, специальная сажа 250 и специальная сажа 100 фирмы Evonik Degussa GmbH. В предпочтительном варианте осуществления изобретения можно использовать газовые сажи. В другом варианте

15 осуществления изобретения можно использовать кремнийсодержащие сажи, известные из немецкого патента DE 19613796, международных заявок WO 96/37447 и WO 96/37547, а также металлсодержащие сажи, известные из международной заявки WO 98/42778.

Как указано выше, размер частиц можно устанавливать до или после обработки материала подложки фторорганилзамещенными соединениями кремния или

20 соответствующими препаратами, в частности, фторалкилалкоксисиланом, соответственно жидкой системой на основе фторалкилсилана, путем размола, например, в шаровой мельнице, бисерной мельнице или противоточной мельнице и/или в пригодном смесителе, например, в плужном смесителе. Кроме того, размер частиц можно повышать пригодным методом агломерации.

В случае если в соответствии с настоящим изобретением используют силикатные добавки, их предпочтительно можно выбирать из группы, включающей микродиоксид кремния, летучую золу, пламенные кремниевые кислоты, осажденные кремниевые кислоты, цеолиты, кристаллические кремниевые кислоты, кремниевые золи, каолин, слюду, кизельгур, диатомовую землю, тальк, волластонит, глину, смесь, состоящую из

30 соответствующих микродиоксида кремния, летучей золы, пламенных кремниевых кислот, осажденных кремниевых кислот, цеолитов, кристаллических кремниевых кислот, кремниевых зольей, каолина, слюды, кизельгура, диатомовой земли, талька, волластонита или глины, и водную дисперсию по меньшей мере одной пирогенно получаемой кремниевой кислоты, по меньшей мере одной осажденной кремниевой

35 кислоты или смеси пирогенно получаемых, а также осажденных кремниевых кислот.

В типичных случаях предлагаемая в изобретении гидравлически схватывающаяся смесь, очевидно, содержит воду или воду добавляют. При этом количество воды предпочтительно составляет от 1 до 20% масс.

В случае если фторорганилзамещенное соединение кремния согласно изобретению

40 используют в виде соответствующего водного препарата, при расчете общего состава связанной цементом смеси предпочтительно учитывают лишь количество присутствующего в соответствующем водном препарате действующего, соответственно активного вещества в виде предлагаемого в изобретении фторорганилзамещенного соединения кремния. При расчете необходимого добавляемого количества воды

45 предпочтительно учитывают содержание воды в указанных водных препаратах.

Разжижителями могут являться любые общепринятые вспомогательные компоненты для улучшения текучести, в частности, поликарбоксилатные эфиры и/или полиметилметакрилаты, а также лигнинсульфонаты или сульфонаты нафталина-

формальдегида.

Предлагаемые в изобретении гидравлически схватывающиеся смеси в качестве других вспомогательных веществ могут содержать, например, диспергирующие и смачивающие вспомогательные компоненты, например, силиконаты или алкилфосфонаты, 5
антивспениватели, например, триалкилфосфаты, порообразующие добавки, например, омыляемые смоляные кислоты, замедлители, а также ускорители, например, такие как формиаты, и/или средства для сокращения расхода воды.

Предлагаемые в изобретении гидравлически схватывающиеся смеси предпочтительно можно применять в производстве бетона, причем смешивание можно выполнять в 10
обычных смесителях принудительного действия.

При этом предпочтительной может быть процедура, в соответствии с которой цемент предварительно смешивают с твердыми заполнителями, при необходимости 15
предварительно смешивают с цементом также жидкие неводные компоненты, и, например, совместно с используемой для затворения водой добавляют водные формы фторорганилзамещенного соединения кремния, в частности, предлагаемую в изобретении водную дисперсию или эмульсию фторорганилзамещенного соединения кремния. Порошкообразные формы предпочтительно можно предварительно диспергировать в используемой для затворения воде. Содержание дополнительно вводимой воды предпочтительно следует учитывать при установлении необходимого 20
соотношения между водой и цементом. Технологические свойства предлагаемых в изобретении смесей в отличие от немодифицированных смесей предпочтительно остаются неизменными.

Можно также загружать в смеситель принудительного действия смесь твердых веществ для предлагаемой в изобретении гидравлически схватывающейся смеси, а затем 25
добавлять определенное количество воды в виде общей порции или нескольких отдельных порций и выполнять перемешивание.

Подобную предлагаемую в изобретении смесь твердых веществ для гидравлически схватывающейся смеси можно приготовить, например, следующим образом: в смесительный резервуар загружают цемент [(компонент а)], заполнитель [(компонент 30
b)] и сыпучий материал подложки [(компонент с)], обработанный по меньшей мере одним фторорганилзамещенным соединением кремния, смешивают указанные компоненты, при необходимости загружают в транспортировочный контейнер и подготавливают для применения. Кроме того, если указанные компоненты находятся в порошкообразной, соответственно сыпучей форме, к подобной смеси твердых веществ при необходимости можно добавлять, соответственно примешивать разжижитель [35
(компонент d)] и/или другие вспомогательные вещества [(компонент е)]. В случае если указанные компоненты d) и е) должны быть жидкими, их можно наносить также на один из указанных выше материалов подложки, следовательно, переводить в сыпучую форму и добавлять, соответственно примешивать к предлагаемой в изобретении смеси.

Для применения подобной предлагаемой в изобретении смеси твердых веществ (кратко называемой также смесью) ее можно известным методом смешивать в смесителе, 40
например, бетоносмесителе, с водой для затворения, а затем применять.

Кроме того, полученную указанным образом предлагаемую в изобретении гидравлически схватывающуюся смесь можно подвергать известному специалистам 45
формованию и отверждению, получая материалы, поверхность которых предпочтительно обладает предусматриваемой в настоящем изобретении незначительной склонностью к загрязнению (пригодностью для легкой уборки) также при стирании.

Таким образом, объектом настоящего изобретения являются также строительные

материалы, в частности, строительные элементы, бетонные изделия или формованные детали, которые могут быть изготовлены с использованием предлагаемой в изобретении гидравлически схватывающейся смеси.

5 Другим объектом настоящего изобретения является применение предлагаемой в изобретении гидравлически схватывающейся смеси для производства строительных материалов, в частности, строительных элементов, бетонных изделий или формованных деталей, поверхность которых обладает незначительной склонностью к загрязнению (пригодностью для легкой уборки) также при истирании.

Объектом настоящего изобретения является также применение
10 фторорганилзамещенного соединения кремния, прежде всего подробно рассмотренного выше фторорганилзамещенного соединения кремния, для модифицирования в массе гидравлически схватывающейся смеси, в частности, смеси, содержащей от 6 до 25% масс. цемента, от 50 до 90% масс. по меньшей мере одного заполнителя и от 0,001 до 8% масс. по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния, а
15 также при необходимости от 1 до 20% масс. воды, от 0,01 до 2% масс. разжижителя и/или от 0,01 до 1% масс. по меньшей мере одного другого вспомогательного компонента, причем сумма соответствующих используемых компонентов составляет 100% масс.

Предлагаемую в изобретении гидравлически схватывающуюся смесь предпочтительно можно применять в строительстве, прежде всего для изготовления строительных
20 элементов и бетонных материалов для мощения, а также в качестве облицовочного бетона, предназначенного, в частности, для облицовки материалов для мощения, причем подобные строительные материалы предпочтительно обладают пригодностью для легкой уборки.

Необходимо констатировать, что для изготовителей связанных цементом
25 строительных элементов, прежде всего для изготовителей бетонных камней, модифицирование гидравлически схватывающихся, в особенности связанных цементом строительных элементов, поверхности которых несмотря на истирание и атмосферные воздействия пригодны для легкой уборки, в настоящее время представляет большой интерес.

30 Предоставление в распоряжение и использование предлагаемых в изобретении смесей в связи с ранее недостижимой долговременной пригодностью гидравлически затвердевших изделий для легкой уборки, не зависящей от истирания и воздействия атмосферы, способствует существенному снижению расходов на очистку и техническое обслуживание, что обусловлено удлинением циклов очистки. Подобное
35 модифицирование в массе целесообразно выполнять прежде всего в процессе производства изделий, которые можно поставлять уже в защищенном состоянии. При этом отпадают дополнительные затраты на строительной площадке.

Однако предлагаемые в изобретении массы можно получать и предпочтительно использовать также по месту применения.

40 Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения настоящего изобретения и не ограничивают его объема.

Используемые для испытания образцы цементного раствора готовят из коммерчески доступной универсальной сухой строительной смеси (группы II согласно DIN V 18580, группы P II согласно DIN V 18550) фирмы Quick-Mix. Для этого около 100 г указанной
45 смеси тщательно перемешивают примерно с 24 мл воды. Используемые в примерах добавки предварительно соответственно диспергируют в воде для затворения. Полученную смесь помещают в полиэтиленовую опалубку, сушат в течение 24 часов при 25°C, затем опалубку удаляют и смесь в течение последующих 28 дней отверждают

при 25°C. Способность к загрязнению определяют в соответствии с DIN EN ISO 10545-14 (испытание подробно описано ниже).

Данные в массовых процентах относятся соответственно к массе абсолютно сухой смеси.

5 Добавку на основе фторалкилсилана можно получать, как указано выше или в соответствии с примером 1 из немецкого патента DE 19955047.

Пример 1 (сравнительный пример)

Испытуемый образец получают, как указано выше. При этом добавку не используют.

Пример 2

10 Испытуемый образец получают, как указано выше. Перед добавлением воды для затворения в ней диспергируют 3% масс. водной формы фторалкилсилана, полученной в соответствии с примером 1 из немецкого патента DE 19955047.

Пример 3

15 Испытуемый образец получают, как указано выше. Перед добавлением воды для затворения в ней диспергируют 5% масс. порошка, полученного в соответствии с примером из европейского патента EP 0466958 B1, который содержит 6% масс. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилана.

Пример 4

20 Испытуемый образец получают, как указано выше. Перед добавлением воды для затворения в ней диспергируют 10% масс. порошка, полученного в соответствии с примером из европейского патента EP 0466958 B1, который содержит 6% масс. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктил-триэтоксисилана.

Испытуемый образец получают, как указано выше. Перед добавлением воды для затворения в ней диспергируют 3% масс. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилана.

25 Пример 6 (сравнительный)

Испытуемый образец получают, как указано выше. Перед добавлением воды для затворения в ней диспергируют 2% масс. эмульсии типа «масло в воде», которая содержит 50% масс. (в пересчете на общее количество эмульсии) октилтриэтоксисилана.

30 Оценка результатов испытания

Пригодность для легкой уборки

На поверхность отвержденного испытуемого образца (не на сторону, бывшую в контакте с опалубкой) наносят каплю (около 0,5 мл) соответствующего загрязняющего агента, а именно кофе (черного охлажденного кофе с сахаром), кока-колы, красного вина, а также оливкового масла. После одночасового воздействия при 25°C поверхность протирают мягкой салфеткой и в течение трех минут промывают деминерализованной водой. В заключение воду удаляют мягкой салфеткой и после сушки выполняют визуальную оценку степени загрязнения поверхности. Оценке 5 соответствует отсутствие видимого загрязнения, оценке 4 соответствует слабовидимое загрязнение, оценке 3 соответствует видимое загрязнение, оценке 2 соответствует хорошовидимое загрязнение и оценке 1 соответствует сильное загрязнение поверхности. Хорошая пригодность поверхности для легкой уборки означает, что достигнуто значительное улучшение по сравнению с необработанным сравнительным образцом. Хорошая пригодность поверхности для легкой уборки означает, что в случае трех водных загрязняющих агентов (кофе, кока-колы и красного вина) соответственно достигают оценки 4 или 5 и одновременно достигают значительного улучшения по сравнению с необработанным сравнительным образцом в случае оливкового масла. Результаты указанного испытания приведены в таблице 1.

Таблица 1				
Результаты испытания загрязнения				
Пример	Загрязнение кофе (с сахаром)	Загрязнение кока-колой	Загрязнение красным вином	Загрязнение оливковым маслом
1	1	5	1	1
2	3	4	3	3
3	3	4	3	2
4	4	4	4	3
5	4	5	4	4
6	2	4	1	1

Как следует из приведенных в таблице данных, использование предлагаемых в изобретении смесей из примеров 4 и 5 позволяет обеспечить чрезвычайно хорошую пригодность поверхности испытуемых образцов для легкой уборки, тогда как в случае предлагаемых в изобретении смесей из примеров 2 и 3 удается достичь хорошей пригодности поверхности для легкой уборки. В отличие от этого в случае использования смеси из сравнительного примера 6, которая содержит только алкилсилан (без фтора), улучшение пригодности поверхности для легкой уборки отсутствует.

Формула изобретения

1. Гидравлически схватывающаяся смесь, содержащая:

а) от 6 до 25% масс. цемента,

б) от 50 до 90% масс. по меньшей мере одного заполнителя, причем максимальный размер зерен составляет от 8 до 63 мм и/или песка 5 мм, и

с) от 0,001 до 8% масс. по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния, причем фторорганилзамещенным соединением кремния является 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилан, который находится в твердой сыпучей форме на используемом в качестве подложки неорганическом материале.

2. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит:

д) от 0,01 до 2% масс. разжижителя и/или

е) от 0,01 до 1% масс. по меньшей мере одного другого вспомогательного средства.

3. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что цемент выбран из группы, включающей портландцементы, композитные цементы, цементы, содержащие пуццоланы, и шлакопортландцемент.

4. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что заполнитель выбран из группы, включающей агрегаты, песок, гравий, каменную мелочь, порфир, кварцевую муку, известковую муку, каменную муку, летучую золу, микродиоксид кремния, другие силикатные добавки и смеси указанных материалов, причем особенно предпочтительными заполнителями являются агрегаты с максимальным размером зерен 32 мм и/или песок с максимальным размером зерен 5 мм.

5. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что фторорганилзамещенное соединение кремния находится в твердой, сыпучей форме с возможностью диспергирования в воде.

6. Смесь по одному из пп.1-5, отличающаяся тем, что она содержит от 1 до 20% масс. воды.

7. Способ получения смеси по п.6, отличающийся тем, что смесь по одному из пп.1-6 совмещают с водой и смешивают в смесителе.

8. Применение смеси по одному из пп.1-6 или получаемой по п.7 смеси для изготовления строительных материалов, особенно строительных элементов, бетонных изделий или формованных изделий.

9. Применение смеси по одному из пп.1-6 или получаемой по п.7 смеси для изготовления облицовочного бетона.

10. Применение фторорганилзамещенного соединения кремния 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктилтриэтоксисилана, который находится в твердой сыпучей форме на используемом в качестве подложки неорганическом материале для модифицирования в массе гидравлически схватывающейся смеси, особенно смеси, содержащей от 6 до 25% масс. цемента, от 50 до 90% масс. по меньшей мере одного заполнителя и от 0,001 до 8% масс. по меньшей мере одного фторорганилзамещенного соединения кремния, а также при необходимости от 1 до 20% масс. воды, и/или от 0,01 до 2% масс. разжижителя, и/или от 0,01 до 1% масс. по меньшей мере одного другого вспомогательного компонента, причем сумма соответствующих используемых компонентов составляет 100% масс.

11. Строительные материалы, особенно строительные элементы, бетонные изделия или формованные изделия, получаемые с использованием смеси по одному из пп.1-6 или получаемой по п.7 смеси.

15

20

25

30

35

40

45