



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 6/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/08230 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1996 (21.03.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03638 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. September 1995 (15.09.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 33 139.8 16. September 1994 (16.09.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR IN- DUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, D-86916 Kaufering (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). BISSINGER, Peter [DE/DE]; Töpferstrasse 6, D-86343 Königsbrunn (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Poschingerstrasse 6, D-81679 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: HYDROPHILIZED DENTAL IMPRESSION COMPOUNDS (54) Bezeichnung: HYDROPHILIERTER ZAHNABDRUCKMASSEN (57) Abstract The invention pertains to dental impression compounds that contain a polyethercarbosilane as hydrophilizing agent at 0.1 to 10 wt. percent of the total weight of the compound. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Zahnabdruckmassen, die als Hydrophilierungsmittel 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, eines Polyethercarbosilans enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1

5

Hydrophilierte Zahnabdruckmassen

10 Die vorliegende Erfindung betrifft durch spezielle Zusatz-
stoffe hydrophilierte Zahnabdruckmassen.

Bei Zahnabdruckmassen auf der Basis additionsvernetzender
oder kondensationsvernetzender Silikone oder auch auf Basis
15 von Polyether-Silikonem und Polyethern besteht das Problem,
daß die Zeichnungsschärfe des Abdrucks durch schlechtes An-
fließverhalten der Paste infolge unzureichender Hydrophilie
nicht befriedigend ist. Diese Problematik ist z.B. in der
DE-A-38 38 587, Seite 2, Zeilen 19-23 oder in der EP-A-
20 0 480 238, Seite 2, Zeilen 1-26 dargestellt.

In der Literatur sind zur Lösung dieses Problems verschie-
denste Zusätze beschrieben worden, die die Hydrophilie der
Abdruckmassen erhöhen. Ein Überblick über den Stand der Tech-
25 nik findet sich beispielsweise in EP-A-0 480 238, Seite 2,
Zeilen 20-38. Als besonders wirksame Zusätze haben sich Poly-
ethersiloxane erwiesen, wie sie beispielsweise in der inter-
nationalen Anmeldung WO 87/03001 oder in der EP-B-0 231 420
beschrieben werden.

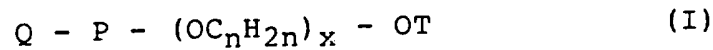
30

Sämtliche Zusätze zeigen zwar eine Verbesserung der Hydro-
philie der Abdruckmassen; sie weisen jedoch auch eine Reihe
von Problemen auf, die im folgenden aufgeführt sind:

35 - Erhöhte Wasseraufnahme mit der Folge der Dimensionsinstabi-
lität durch Quellung (DE-A-43 06 997, Seite 2, Zeilen 44
und folgende).

- 1 - Gasblasenentwicklung bei Silikonabdruckmassen
(EP-A-0 480 238, Seite 2, Zeilen 27-38, und DE-A-
43 06 997, Seite 2, Zeilen 44-56).
- 5 - Schlechte Stabilität (EP-B-0 231 420, Seite 5, Zeilen
13-27).
- Verzögerung der Abbindung (DE-A-43 06 997, Seite 2, Zei-
len 53 und folgende).
- 10 - Verlust der Hydrophilie nach Desinfektion (DE-A-43 06 997,
Seite 2, Zeilen 37 und folgende; sowie Journal of
Prosthodontics, Volume 3, Nr. 1, 1994, Seiten 31-34).
- 15 - Schlechte Stabilität von Polyethersiloxanen gegenüber
Hydrolyse (DE-C-43 20 920, Seite 2, Zeilen 32-36). Damit
ist die Langzeitwirkung der Hydrophilierung über den Ge-
brauchszeitraum einer Abformmasse nicht sicher gewähr-
leistet.
- 20 Die oben erwähnten, für die Hydrophilierung von Zahnabdruck-
massen besonders geeigneten Polyethersiloxane weisen jedoch
einen wesentlichen Nachteil auf. Die mit ihnen hydrophilier-
ten Zahnabdruckmassen sind gegenüber Desinfektionsbädern
25 nicht ausreichend stabil. Die während der Behandlung herge-
stellten Abdrücke werden in üblicher Weise mindestens zwei-
mal desinfiziert und damit geht ein unerwünschter Verlust
an Hydrophilie einher.
- 30 Aufgabe der Erfindung ist es, hydrophilisierte Zahnabdruckmas-
sen zur Verfügung zu stellen, aus denen Zahnabdrücke mit
verbesserter Beständigkeit gegenüber Desinfektionsbädern
hergestellt werden können.
- 35 Gelöst wird diese Aufgabe durch Zahnabdruckmassen, die 0,1
bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse,
eines Polyethercarbosilans als Hydrophilierungsmittel ent-
halten.

1 Besonders bevorzugt werden als Hydrophilierungsmittel Poly-
 ethercarbosilane der folgenden allgemeinen Formel

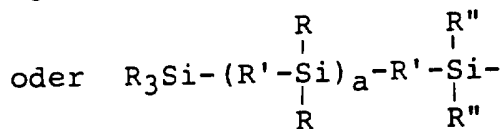


5

worin bedeuten:

Q $R_3Si -$

10



wobei jedes R im Molekül gleich oder verschieden sein
 kann und einen aliphatischen C_1-C_{18} -, einen cycloaliphatischen
 C_6-C_{12} - oder einen aromatischen C_6-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest,
 die gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert sein können,
 bedeutet,

15

R' eine C_1-C_{14} -Alkylengruppe ist,

R'' im Falle von $a \neq 0$ R ist oder im Falle von $a = 0$

20

R oder R_3SiR' ist, und $a = 0-2$ bedeutet;

P eine C_2-C_{18} -Alkylengruppe, vorzugsweise eine C_2-C_{14} -
 Alkylengruppe oder S-R''', wobei S eine C_2-C_{18} -Alkylengruppe
 und R''' eine funktionelle Gruppe aus folgender
 Liste darstellt:

25

$-NHC(O)-$, $-NHC(O)(CH_2)_{n-1}-$, $-NHC(O)C(O)-$,

$-NHC(O)(CH_2)_vC(O)-$, $-OC(O)-$, $-OC(O)(CH_2)_{n-1}-$,

$-OC(O)C(O)-$, $-OC(O)(CH_2)_vC(O)-$,

$-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH_2)_{n-1}-$, $-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH_2)_vC(O)$

30

mit $v = 1-12$;

T gleich H oder einen C_1-C_4 -Alkylrest oder einen C_1-C_4 -
 Acylrest;

35

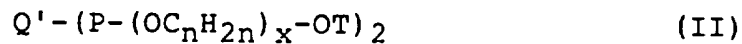
x eine Zahl von 1 bis 200, und

1 n eine mittlere Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4.

Der Polyetherteil kann ein Homopolymer sein, kann aber auch
ein statistisches-, alternierendes- oder Block-Copolymer
5 sein.

Weiterhin werden Polyethercarbosilane der folgenden allge-
meinen Formel als Hydrophilierungsmittel besonders bevor-
zugt:

10



worin bedeuten:

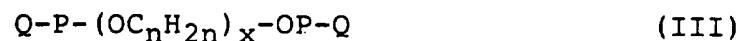
15 Q' -SiR₂-X-SiR₂-;

X einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, d.h. ein
C₁-C₁₈-Alkylen-, C₆-C₂₀-Arylen-, C₅-C₁₅-Cycloalkylen-
und C₅-C₁₅-Polycycloalkylenrest, der gegebenenfalls
20 sauerstoffhaltige Gruppen tragen kann, und wobei

alle weiteren Symbole die gleiche Bedeutung wie in der all-
gemeinen Formel (I) haben.

25 Weiterhin werden Polyethercarbosilane der folgenden allge-
meinen Formel als Hydrophilierungsmittel besonders bevor-
zugt:

30



worin alle Symbole die gleiche Bedeutung haben wie in der
allgemeinen Formel (I).

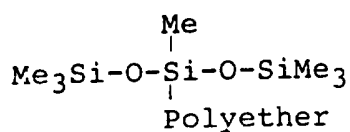
35

1 alle weiteren Symbole die gleiche Bedeutung wie in der all-
gemeinen Formel (I) besitzen.

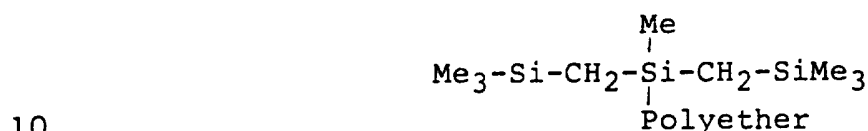
Wie schon erwähnt, weisen aus herkömmlichen Zahnabdruckmas-
5 sen hergestellte Abdrücke keine genügende Stabilität gegen-
über Desinfektionsbädern auf. Durch die Desinfizierung der
Abdrücke, die in der Regel mindestens zweimal erfolgt, tritt
ein Verlust an Hydrophilie auf, der sich in einem schlech-
teren Anfließverhalten der wässrigen Gipssuspension beim
10 Ausgießen der Abdrücke bemerkbar macht. Als Maß für das An-
fließverhalten kann die Bestimmung des Randwinkels herange-
zogen werden. Mit dem Verlust an Hydrophilie geht ein zu-
nehmender Randwinkel einher. Der Randwinkel ist der Winkel,
den der Rand eines Wassertropfens zur Substratoberfläche
15 bildet (Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicone,
Academic Press, 1968, insbesondere Seiten 447 bis 452).
Das erfindungsgemäße Hydrophilierungsmittel sollte in so
ausreichender Menge in der Zahnabdruckmasse vorhanden sein,
daß der 10 Sekunden-Randwinkel $< 55^\circ$, vorzugsweise $< 45^\circ$,
20 beträgt.

Die Abnahme der Hydrophilie von beispielsweise mit Polyether-
siloxanen hydrophilierten Silikonmassen ist vermutlich
darauf zurückzuführen, daß das Hydrophilierungsmittel im
25 Desinfektionsbad herausgelöst wird.

Die Hydrophilierung von Silikonmassen mit Polyethersiloxanen
ist in der bereits oben erwähnten internationalen Anmeldung
WO 87/03001 und EP-B-0 231 420 beschrieben. Ein geeignetes
30 Polyethersiloxan hat beispielsweise die folgende Formel



1 Bei diesen Verbindungen bewirkt die -Si-O-Kette die Verträglichkeit mit den Silikonabdruckmassen, während der Polyetheranteil für die Hydrophilierung und damit für die gute Anfließbarkeit der Masse verantwortlich ist. Eines der erfindungsgemäß geeigneten Polyethercarbosilane weist beispielsweise die folgende Formel auf



Aufgrund der Struktur der Polyethercarbosilane war zu erwarten, daß ihre Verträglichkeit mit den Silikonmassen aufgrund des Fehlens der Sauerstoffbrücken schlechter ist als dies bei den Polyethersiloxanen der Fall ist. Man mußte daher annehmen, daß sich die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyethercarbosilane in den Desinfektionsbädern wesentlich leichter herauslösen lassen als die bekannten Polyethersiloxane, und man mußte daher mit einem noch stärkeren Verlust an Hydrophilie bei der Desinfektion der Abdrücke rechnen. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der Fall. Es hat sich gezeigt, daß sich die aus den mit den erfindungsgemäßen Polyethercarbosilanen hydrophilierten Zahnabdruckmassen hergestellten Abdrücke hinsichtlich der Aufrechterhaltung der Hydrophilie wesentlich günstiger verhalten als Abdrücke, die unter Verwendung von mit Polyethersiloxanen hydrophilierten Silikonmassen hergestellt worden sind.

Die erfindungsgemäßen Zahnabdruckmassen haben darüber hinaus den Vorteil, daß sie stabil sind. In der EP-B-0 231 420 wird auf Seite 5 in den Zeilen 17-27 beschrieben, daß die Stabilität von hydrophilierten Silikonem infolge Feuchtigkeit schlecht sei. Daher muß zur Gewährleistung der Stabilität des hydrophilen Silikons ein wasserab- oder -adsorbierender Füllstoff in die Masse eingebracht werden. Dies ist bei den erfindungsgemäß hydrophilierten Zahnabdruckmassen nicht er-

1 forderlich. Sie sind auch ohne den Zusatz derartiger Füll-
stoffe stabil.

5 Von Vorteil ist weiterhin, daß die mit den erfindungsgemäßen
Zahnabdruckmassen hergestellten Gipsmodelle glatte Oberflä-
chen aufweisen. Der Stand der Technik (z.B. EP-B-0 268 347,
Seite 2, Zeilen 7-41 bzw. DE-C-29 26 405, Seite 2, Zeile 46
bis Seite 3, Zeile 10 bzw. DE-A-43 06 997, Seite 2, Zeilen
10 44-56) beschreibt, daß bei additionsvernetzten Silikonen
das Problem der Gasblasenentwicklung besteht, wodurch das
Gipsmodell, das durch Ausgießen des gehärteten Abdrucks er-
halten wird, eine unerwünschte schwammartige Oberfläche er-
hält. Um dies zu vermeiden, müssen feinverteilter Platin
oder Palladium als Wasserstoffabsorber zugesetzt werden.
15 Bei den erfindungsgemäßen Zahnabdruckmassen ist dies nicht
erforderlich. Ein Gipsmodell, das durch Ausgießen eines Ab-
druckes aus einem erfindungsgemäßen Zahnabdruckmaterial her-
gestellt worden ist, weist auch in Abwesenheit von Wasser-
stoffabsorbern eine glatte Oberfläche auf.

20

Die Basis der erfindungsgemäßen Zahnabdruckmassen bilden
bekannte additionsvernetzende oder kondensationsvernetzende
Silikone, Polyether-Silikone oder Polyether. Diese Materia-
lien sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben wor-
den, so daß es sich erübrigt, hier näher darauf einzugehen.
25 Additions- oder kondensationsvernetzende Silikone sind bei-
spielsweise in der US-A-3 897 376, in der EP-B-0 231 420
sowie in der dort auf Seite 2 erwähnten US-A-4 035 453, wei-
terhin in der EP-A-0 480 238 (siehe insbesondere Seite 2,
30 Zeilen 3-26) und in der EP-B-0 268 347 beschrieben. Die Of-
fenbarung dieser Patentschriften soll hier durch Inbezugnah-
me mitumfaßt sein. Polyether-Silikone sind unter anderem bei-
spielsweise in der DE-A-37 41 575 sowie in der DE-A-38 38 587
beschrieben, deren Offenbarung hier ebenfalls mitumfaßt sein
35 soll. Polyether schließlich sind unter anderem in der
DE-B-17 45 810 sowie in der DE-A-43 06 997 beschrieben,
deren Offenbarung hier gleichfalls mitumfaßt sein soll.

1 Wie schon oben erwähnt, enthalten die erfindungsgemäßen Zahn-
abdruckmassen 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
wicht der Masse, des Polyethercarbosilans als Hydrophilie-
5 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 4 Gew.-% des Polyethercarbo-
silans.

In der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) bedeutet R
vorzugsweise einen aliphatischen C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest,
10 insbesondere einen Methyl- oder Ethylrest, einen cycloali-
phatischen C₆-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen aromati-
schen C₆-C₈-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen Phenyl-
rest.

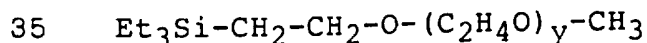
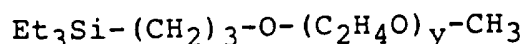
15 R' bedeutet vorzugsweise einen C₁-C₆-Alkylenrest und insbe-
sondere einen Methylen- oder Ethylenrest.

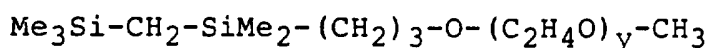
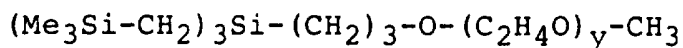
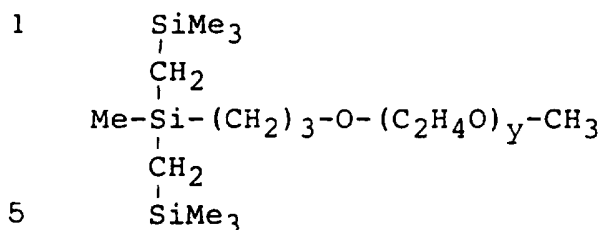
Wenn P ungleich S-R''' ist, dann ist P vorzugsweise eine
C₂-C₈-, insbesondere eine C₂-C₆-Alkylengruppe. Falls P gleich
20 S-R''' ist, dann ist S vorzugsweise eine C₂-C₈-, insbeson-
dere eine C₂-C₆-Alkylengruppe und R''' eine O-C(=O)- oder
NH-C(=O)-Gruppe.

T bedeutet vorzugsweise H, einen Methyl- oder Ethylrest oder
25 einen Acetylrest.

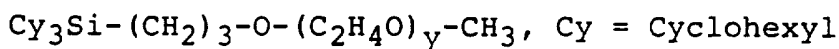
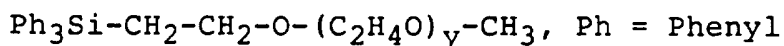
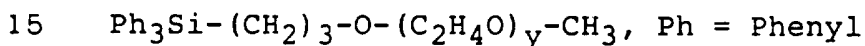
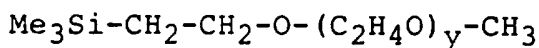
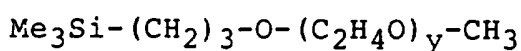
a ist vorzugsweise 0, x bedeutet vorzugsweise eine Zahl von
1 bis 50 und n hat vorzugsweise einen Wert von 2 bis 2,5.

30 Besonders bevorzugte Polyethercarbosilane sind die im folgen-
den aufgeführten Verbindungen

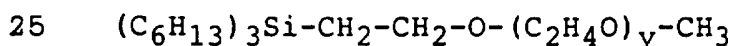
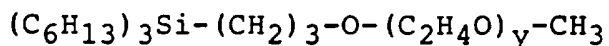
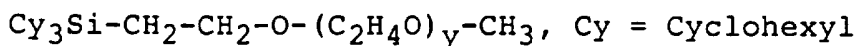




10



20



bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10.$$

30

Diese Verbindungen sind hinsichtlich ihrer Struktur und Herstellung in der DE-C-43 20 920 bzw. in der GB-A-15 20 421 beschrieben. Die EP-A-0 367 381 beschreibt ähnliche Verbindungen mit ionischer Natur. Die Offenbarung der genannten Patentschriften soll hier durch Inbezugnahme mitumfaßt sein.

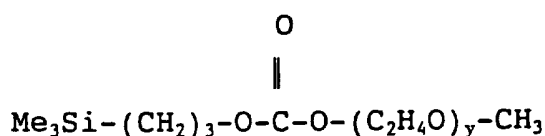
35

1 Die genannte Patentliteratur beschreibt den Einsatz solcher
Polyethercarbosilane mit hydrophilen Gruppen als Tenside
im wässrigen Medium oder als schaumkontrollierende Agentien.
Einen irgendwie gearteten Hinweis auf den Einsatz als Hydro-
5 philierungsmittel in Dentalmassen findet sich dort nicht.

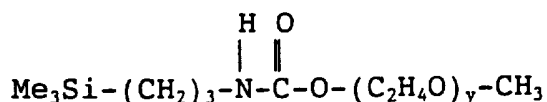
Die Darstellung der Verbindungen erfolgt nach üblichen
Methoden durch Hydrosilylierung entsprechender Polyether mit
einer ungesättigten Gruppe der Formel $Z - (OC_nH_{2n})_x - OT$, wobei
10 Z eine C_2-C_{18} -Alkenylgruppe, vorzugsweise eine C_2-C_{14} -Alkenylgruppe oder
eine C_2-C_8 -, insbesondere eine C_2-C_6 -Alkenylgruppe ist, mit einem entspre-
chenden Si-H-haltigen Organosilan der Formel $Q-H$, wobei bevorzugt ein
Katalysator verwendet wird, der aus einem fein verteilten Übergangsmetall
oder einer Übergangsmetallverbindung, bevorzugt auf der Basis
15 von Platin, Palladium oder Rhodium, besteht. Es ist bevorzugt,
den Katalysator nach der Umsetzung aus dem Carbosilantensid
abzutrennen, damit die Lagerstabilität einer Abformmasse, in
die das Carbosilantensid als Hydrophilierungsmittel
eingebracht wird, nicht gefährdet wird. Die Abtrennung dieses
20 Katalysators kann z.B. durch Adsorption an Kieselgel,
Kieselgur oder ähnlichem geschehen.

Für P gleich $S-R'''$ sind besonders bevorzugte Verbindungen

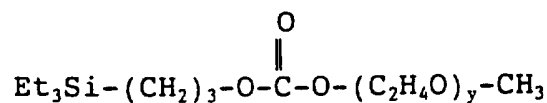
25

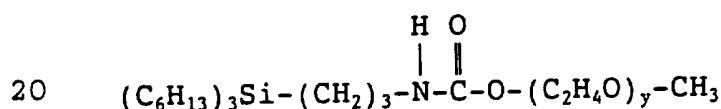
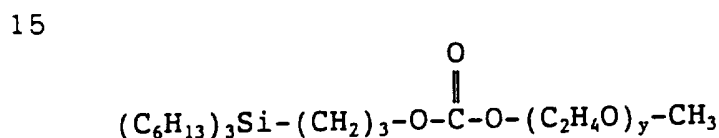
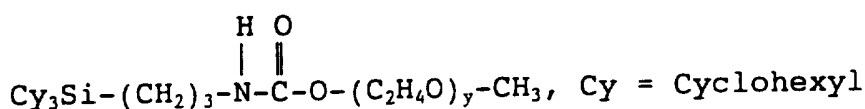
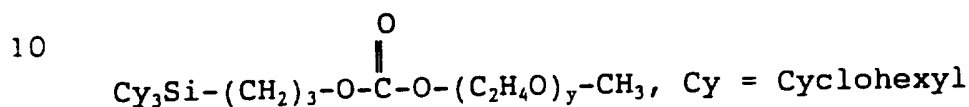
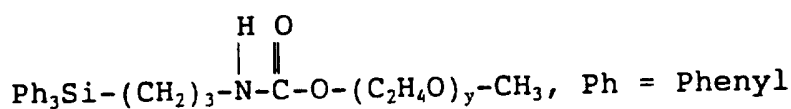
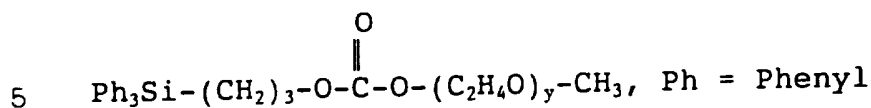
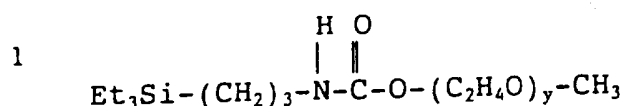


30



35





bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10.$$

25

Die Verbindungen der allgemeinen Struktur (I) mit $P = S-R'''$ werden im wesentlichen analog zu literaturbekannten Vorschriften hergestellt. In erster Stufe erfolgt die Herstellung einer ungesättigten Verbindung $Z-R'''-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$,
 30 welche durch Hydrosilylierung mit einer Verbindung $Q-H$ in das Produkt mit Struktur (I) analog wie oben beschrieben überführt wird. Im Folgenden sei die Einführung der difunktionellen Gruppen R''' beschrieben.

35

Für $R''' = -\text{NHC(O)}-$ bzw. $-\text{OC(O)}-$: Ausgehend von einem Polyether der Formel $\text{H}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$ wird durch Phosgenierung nach Standardverfahren ein reaktiver Chlorameisensäureester der Formel $\text{Cl}-\text{C(O)}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$

1 dargestellt (M. Matzner, R. P. Kurkijy, R. J. Cotter, Chem.
Rev. 64 (1964) 645). Dieser kann in einfacher Reaktion mit
Allylalkohol zu einem Kohlensäure-monoallyl-mono(polyether)-
ester (U. Petersen in Houben-Weyl Bd. E4, S. 66) der Formel
5 $H_2C=CHCH_2-O-C(O)-(OC_nH_{2n})_x-OT$ oder mit Allylamin zu einem N-
Allyl-carbaminsäure-(polyether)-ester (U. Petersen in Houben-
Weyl Bd. E4, S. 144) der Formel $H_2C=CHCH_2-NH-C(O)-(OC_nH_{2n})_x-OT$
umgesetzt werden. Geeignet ist prinzipiell jeder andere
ungesättigte Alkohol ZOH, bzw. jedes andere ungesättigte Amin
10 der Formel ZNH_2 , wobei als Produkt die Struktur
 $Z-R'''-(OC_nH_{2n})_x-OT$ erhalten wird. Die erhaltenen
Alkenylverbindungen werden mit einem entsprechenden Si-H-
haltigen Organosilan der Formel Q-H analog zur Herstellung von
Struktur (I) in einer Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt (I.
15 Ojima in S. Patai, Z. Rappoport "The Chemistry of Organic
Silicon Compounds", Wiley 1989), wobei ein Katalysator
verwendet wird, der aus fein verteiltem Übergangsmetall oder
einer Übergangsmetallverbindung, bevorzugt auf der Basis von
Platin, Palladium oder Rhodium, besteht. Es ist bevorzugt, den
20 Katalysator nach der Umsetzung aus dem Carbosilantensid
abzutrennen (analog zur Herstellung von Struktur (I) mit P
ungleich S-R''').

Für R''' = -NHC(O)C(O)- bzw. -OC(O)C(O)-: Ausgehend
25 von einem Polyether der Formel $H-(OC_nH_{2n})_x-OT$ wird durch
Umsetzung mit Oxalylchlorid nach Standardverfahren ein
reaktiver Chlorglyoxylsäure-ester der Formel $Cl-C(O)C(O)-$
 $(OC_nH_{2n})_x-OT$ dargestellt (siehe z.B. S. J. Rhoads, R. E. Michel,
JACS, Bd. 85 (1963) 585). Dieser kann in einfacher Reaktion
30 mit Allylalkohol zu einem Oxalsäure-monoallyl-mono(polyether)-
ester der Formel $HC_2=CHCH_2-O-C(O)C(O)-(OC_nH_{2n})_x-OT$ oder mit
Allylamin zu einem N-Allyl-mono(polyether)-ester-mono-amid der
Formel $H_2C=CHCH_2-NH-C(O)C(O)-(OC_nH_{2n})_x-OT$ umgesetzt werden (A.
Jackson, Speciality Chemicals 14/5 (1994) 300). Geeignet ist
35 prinzipiell jeder andere ungesättigte Alkohol ZOH, bzw. jedes
andere ungesättigte Amin der Formel ZNH_2 , wobei als Produkt die
Struktur $Z-R'''-(OC_nH_{2n})_x-OT$ erhalten wird. Die erhaltenen
Alkenylverbindungen werden mit einem entsprechenden Si-H-

1 haltigen Organosilan der Formel Q-H in einer
Hydrosilylierungsreaktion zu den entsprechenden
Carbosilantensiden umgesetzt. Hierbei gilt für Katalyse und
Aufarbeitung das oben gesagte.

5

Für R''' = -NHC(O)(CH₂)_{n-1}-, -OC(O)(CH₂)_{n-1}- bzw. -
OCH₂CH(OH)CH₂OC(O)(CH₂)_{n-1}-: Ausgehend von einem
Polyether der Formel H-(OC_nH_{2n})_{x+1}-OT wird durch Oxidation mit
Salpetersäure ein säurefunktionalisierter Polyether der Formel
10 HOC(O)(CH₂)_{n-1}-(OC_nH_{2n})_x-OT erzeugt (H. Henecka in Houben-Weyl
Bd. 8, S. 409). Die erzeugte Säure wird beispielsweise mittels
Thionylchlorid in das Säurechlorid der Formel ClC(O)(CH₂)_{n-1}-
(OC_nH_{2n})_x-OT (H. Henecka, Houben-Weyl Bd. 8 S. 463, R. Sustmann,
H.-G. Korth, Houben-Weyl Bd. E5/1 S. 593) überführt und dieses
15 mittels Allylalkohol in den Allylester der Formel H₂C=CHCH₂-O-
C(O)(CH₂)_{n-1}-(OC_nH_{2n})_x-OT (H. Henecka in Houben-Weyl Bd. 8, S.
543) oder mit Allylamin in das N-Allylamid der Formel
H₂C=CHCH₂-NH-C(O)(CH₂)_{n-1}-(OC_nH_{2n})_x-OT (H. Henecka, P. Kurtz in
Houben-Weyl Bd. 8, S. 655) überführt. Geeignet ist prinzipiell
20 jeder andere ungesättigte Alkohol ZOH, bzw. jedes andere
ungesättigte Amin der Formel ZNH₂, wobei als Produkt die
Struktur Z-R'''-(OC_nH_{2n})_x-OT erhalten wird.

Die ringöffnende Umsetzung des säurefunktionalisierten
Polyethers der Formel HOC(O)(CH₂)_{n-1}-(OC_nH_{2n})_x-OT mit
25 Allylglycidyl-ether führt zu Verbindungen der Formel H₂C=CHCH₂-
OCH₂CH(OH)CH₂-OC(O)(CH₂)_{n-1}-(OC_nH_{2n})_x-OT (H. Henecka in Houben-
Weyl Bd. 8, S. 531).

Die erhaltenen Alkenylverbindungen werden mit einem
entsprechenden Si-H-haltigen Organosilan der Formel Q-H in
30 einer Hydrosilylierungsreaktion zu den entsprechenden
Carbosilantensiden umgesetzt. Hierbei gilt für Katalyse und
Aufarbeitung das oben gesagte.

Für R''' = -OC(O)(CH₂)_vC(O)-, -NHC(O)(CH₂)_vC(O)- bzw.
35 -OCH₂CH(OH)CH₂OC(O)(CH₂)_vC(O)-: Ausgehend von einem
Polyether der Formel H-(OC_nH_{2n})_x-OT wird durch äquimolare
Umsetzung mit einem difunktionellen Säurechlorid der Formel
ClC(O)(CH₂)_vC(O)Cl nach Standardverfahren eine reaktive

1 Verbindung der Formel $\text{ClC(O)(CH}_2\text{)}_v\text{C(O)-(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$ erhalten.
Durch anschließende Veresterung mit Allylalkohol (H. Henecka
in Houben-Weyl Bd. 8, S. 543) entstehen Ester der Formel
 $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{-O-C(O)(CH}_2\text{)}_v\text{C(O)-(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$; die Umsetzung mit
5 Allylamin führt zu N-Allylamiden der Formel $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{NH-}$
 $\text{C(O)(CH}_2\text{)}_v\text{C(O)-(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$ (H. Henecka, P. Kurtz in Houben-Weyl
Bd. 8, S. 655). Geeignet ist prinzipiell jeder andere
ungesättigte Alkohol ZOH, bzw. jedes andere ungesättigte Amin
der Formel ZNH_2 , wobei als Produkt die Struktur Z-R''''-
10 $\text{(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$ erhalten wird.

Die Umsetzung der freien Säure (erhältlich durch Hydrolyse des
Säurechlorids $\text{ClC(O)(CH}_2\text{)}_v\text{C(O)-(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$) mit
Allylglycidylether führt zu Verbindungen der Formel $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{-}$
 $\text{O-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OC(O)(CH}_2\text{)}_v\text{C(O)-(OC}_n\text{H}_{2n}\text{)}_x\text{-OT}$ (H. Henecka in Houben-
15 Weyl Bd. 8, S. 531). Die erhaltenen Alkenylverbindungen werden
mit einem entsprechenden Si-H-haltigen Organosilan der Formel
Q-H in einer Hydrosilylierungsreaktion zu den entsprechenden
Carbosilantensiden umgesetzt. Hierbei gilt für Katalyse und
Aufarbeitung das oben gesagte.

20 In der oben angegebenen allgemeinen Strukturformel (II)
bedeutet R vorzugsweise einen aliphatischen $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-}$
Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen Methyl- oder
Ethylrest, einen cycloaliphatischen $\text{C}_6\text{-C}_8\text{-}$ Kohlenwasserstoffrest
oder einen aromatischen $\text{C}_6\text{-C}_8\text{-}$ Kohlenwasserstoffrest,
25 insbesondere einen Phenylrest.

X bedeutet vorzugsweise eine $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-}$, insbesondere eine $\text{C}_4\text{-C}_8\text{-}$
Alkylengruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-}$ Arylen, insbesondere p-Phenylen,
30 eine cykloaliphatische $\text{C}_5\text{-C}_{10}\text{-}$, insbesondere $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-}$
Cycloalkylengruppe oder eine polycykloaliphatische $\text{C}_8\text{-C}_{12}\text{-}$
Alkylengruppe-, ganz besonders Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-
3(4),8(9)-ylen.

35 P ist vorzugsweise eine $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-}$, insbesondere eine $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-}$
Alkylengruppe.

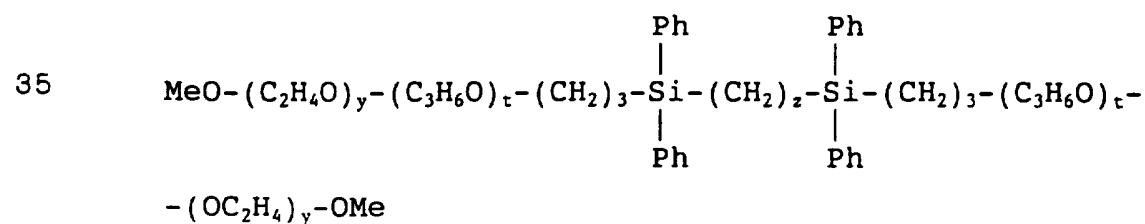
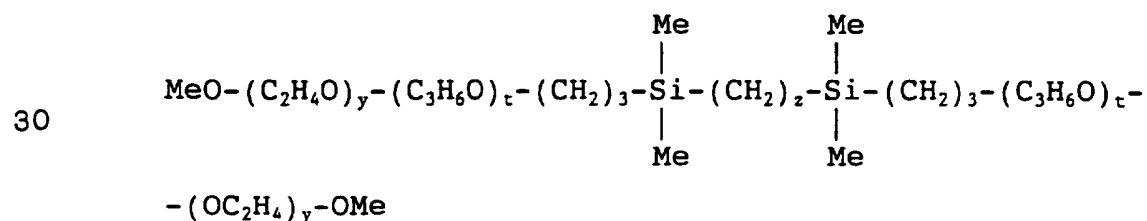
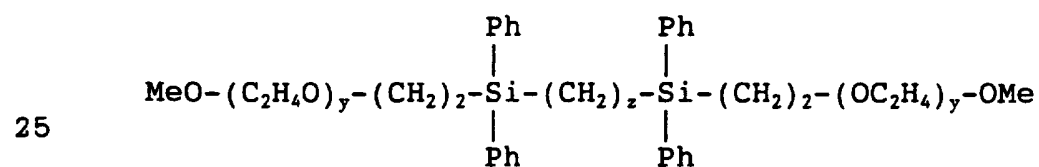
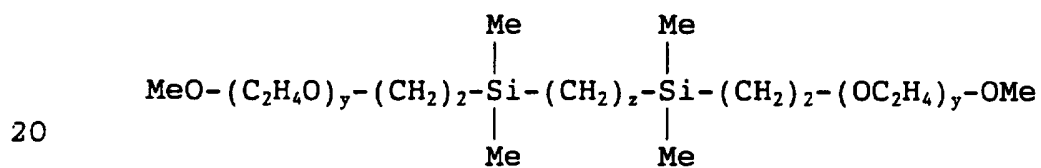
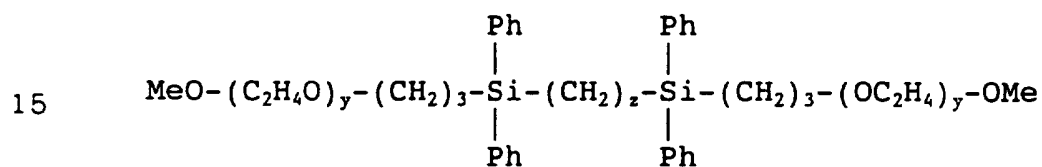
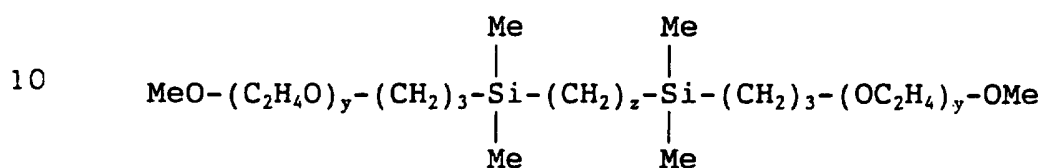
T bedeutet vorzugsweise H, einen Methyl- oder Ethylrest oder

1 einen Acetylrest.

x bedeutet vorzugsweise eine Zahl von 1 bis 50 und n hat vorzugsweise einen Wert von 2 bis 2,5.

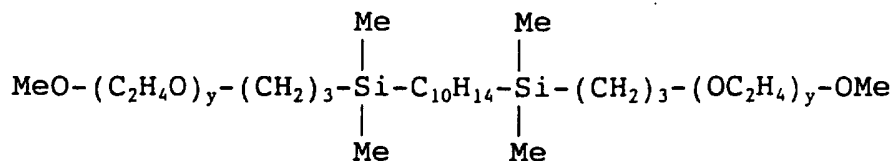
5

Besonders bevorzugte Polyethercarbosilane sind die im folgenden aufgeführten Verbindungen



17

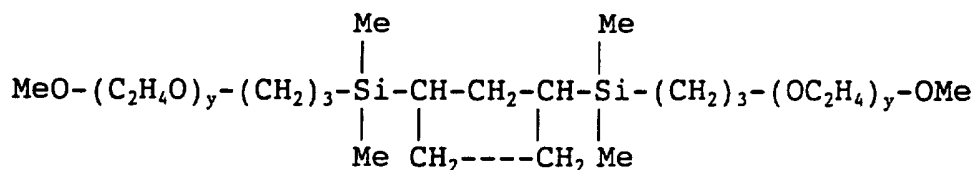
1



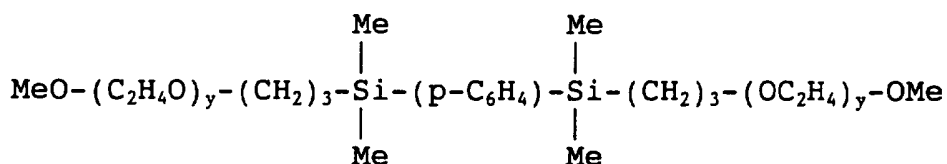
5

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ = Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3(4),8(9)-ylen

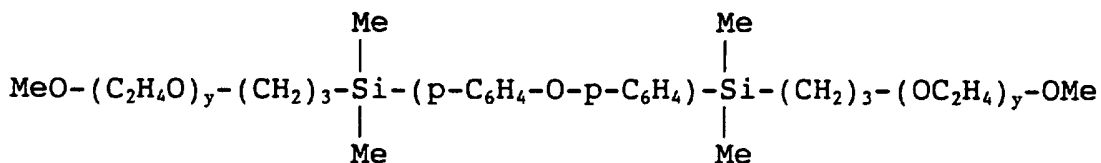
10



15



20



bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10,$$

25

und z der Beziehung genügt:

$$2 \leq z \leq 8 \text{ oder vorzugsweise } 2 \leq z \leq 6;$$

und t der Beziehung genügt:

$$0,1 \cdot y \leq t \leq y \quad \text{oder vorzugsweise } 0,15 \cdot y \leq t \leq 0,55 \cdot y.$$

30

Die Verbindungen der allgemeinen Struktur (II) werden in der Art dargestellt, daß vorerst das bis-organosilylmodifizierte Mittelstück $-\text{SiR}_2\text{XSiR}_2-$ beispielsweise mittels Kupplungsreaktion aus einem Chlor-funktionalisierten Silan HSiR_2Cl und einer Di-Grignard-Verbindung ClMgXMgCl (K. Nützel in Houben-Weyl, Bd. 13/2a S. 101, S. Pawlenko in Houben-Weyl Bd. 13/5 S. 85) oder durch Bis-Hydrosilylierung eines Alkadiens mit einem

35

1 Organo-H-Silan z.B. R_2SiHCl erhalten wird (I. Ojima in S.
 Patai, Z. Rappoport "The Chemistry of Organic Silicon
 Compounds", Wiley 1989 oder S. Pawlenko in Houben-Weyl Bd 13/5
 S. 85). Dieser Rest $Q' = -SiR_2XSiR_2-$ ist entweder bereits Si-H-
 5 terminiert, oder wird für die weitere Umsetzung nachträglich
 durch Hydrierung von Si-Cl-Gruppen mit $LiAlH_4$ zu Verbindungen
 der Formel $H-SiR_2XSiR_2-H$ funktionalisiert. Diese Verbindung
 wird mit ungesättigten Polyetherresten der Formel $Z-(OC_nH_{2n})_x-$
 OT, wobei Z wie oben definiert ist, in einer
 10 Hydrosilylierungsreaktion (analog zur Herstellung und
 Aufarbeitung von Struktur (I)) verknüpft.

Falls P gleich S-R''' ist, erfolgt die Einführung dieser
 Gruppe analog zu den bei Struktur (I) beschriebenen Verfahren.
 15

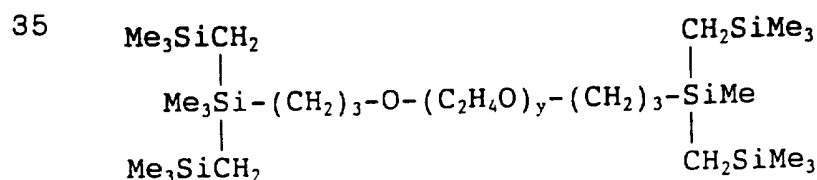
In der oben angegebenen allgemeinen Strukturformel (III)
 bedeutet R vorzugsweise einen aliphatischen C_1-C_6-
 Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen Methyl- oder
 Ethylrest, einen cycloaliphatischen C_6-C_8- Kohlenwasserstoffrest
 20 oder einen aromatischen C_6-C_8- Kohlenwasserstoffrest,
 insbesondere einen Phenylrest.

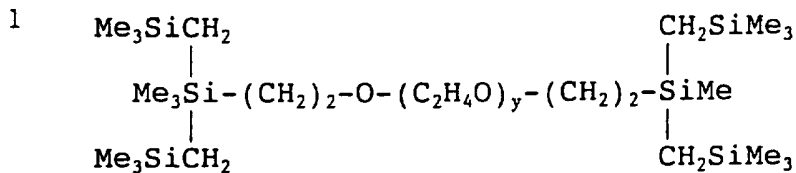
R' bedeutet vorzugsweise einen C_1-C_6- Alkylenrest und
 insbesondere einen Methylen- oder Ethylenrest.
 25

P ist vorzugsweise eine C_2-C_8- , insbesondere eine C_2-C_6-
 Alkylengruppe.

a ist vorzugsweise 0, x bedeutet vorzugsweise eine Zahl von 1
 30 bis 50 und n hat vorzugsweise einen Wert von 2 bis 2,5.

Besonders bevorzugte Polyethercarbosilane sind die im
 folgenden aufgeführten Verbindungen





5 $(\text{Cy})_2\text{MeSi}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}(\text{Cy})_2$, Cy = Cyclohexyl

$(\text{Cy})_2\text{MeSi}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}(\text{Cy})_2$, Cy = Cyclohexyl

10 bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 30 \text{ oder vorzugsweise } 2 \leq y \leq 20.$$

Die Verbindungen der allgemeinen Struktur (III) werden ausgehend von ungesättigten Polyethern der Formel $Z-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{O}-Z$, wobei Z wie oben definiert ist, in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Si-H-haltigen Organosilanen der Form Q-H (analog zur Herstellung von Struktur (I)) verknüpft. Die Herstellung der linearen ungesättigten Verbindungen $Z-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{O}-Z$ wird
20 beispielsweise in DE-A 37 41 575 beschrieben.

Falls P gleich S-R''' ist, erfolgt die Einführung dieser Gruppe analog zu den bei Struktur (I) beschriebenen Verfahren.

25 In der oben angegebenen allgemeinen Strukturformel (IV) bedeutet Q vorzugsweise $\text{R}_3\text{Si}-$. R bedeutet vorzugsweise einen aliphatischen C_1-C_6 -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen Methyl- oder Ethylrest, einen cycloaliphatischen C_6-C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen aromatischen C_6-C_8 -
30 Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen Phenylrest.

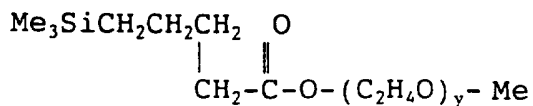
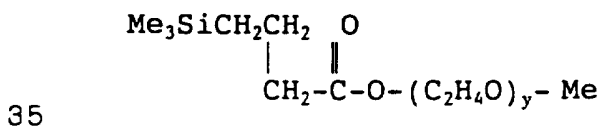
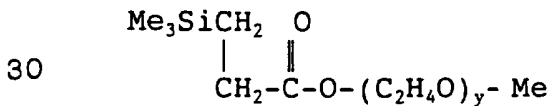
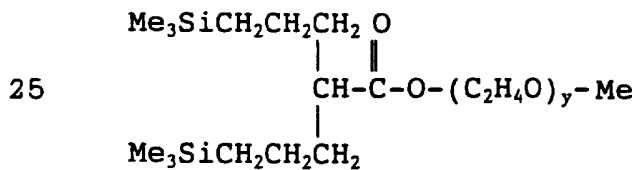
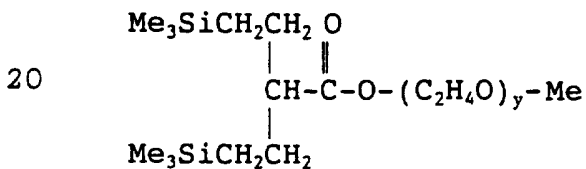
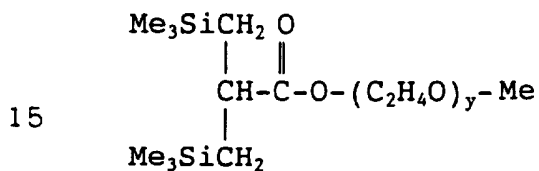
P' ist vorzugsweise entweder eine 2,2-Bis-alkylen-acetyl-Gruppe $(-[(\text{CH}_2)_k]_2\text{CHC}(\text{O})-)$ mit C_1-C_5 - ($k = 1-5$), insbesondere C_1-C_3 -Alkylengruppen ($k = 1-3$), eine 2-Alkylen-2-alkyl-acetyl-Gruppe $(-[(\text{CH}_2)_k]\text{CHRC}(\text{O})-)$ mit einer C_1-C_5 - ($k = 1-5$), insbesondere einer C_1-C_3 -Alkylen ($k = 1-3$) und einer Alkylgruppe $\text{R} = \text{C}_2-\text{C}_{14}$ oder eine 2-Alkylen-acetylgruppe

1 $(-[(CH_2)_k]CH_2C(O)-)$ mit einer C_1-C_5 - (k = 1-5), insbesondere einer C_1-C_3 -Alkylengruppe (k = 1-3).

5 T bedeutet vorzugsweise H, einen Methyl- oder Ethylrest oder einen Acetylrest.

x bedeutet vorzugsweise eine Zahl von 1 bis 50 und n hat vorzugsweise einen Wert von 2 bis 2,5.

10 Besonders bevorzugte Polyethercarbosilane sind die im folgenden aufgeführten Verbindungen



1 bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10.$$

5 Die Verbindungen der allgemeinen Struktur (IV) werden ausgehend von Malonsäuredialkylester durch Deprotonierung dieses Esters mit starken Basen und Alkylierung des
10 entstandenen Carbanions mit Verbindungen der Formel $Q-(CH_2)_kCl$ bzw. $R-Cl$ hergestellt. Im Falle der zweifach alkylierten Verbindungen mit $P' = -(CH_2)_k)_2CHC(O)-$ bzw. $-(CH_2)_k)CHRC(O)-$ wird diese Prozedur zweimal durchgeführt. Die entstandenen alkylierten Malonester-Derivate werden alkalisch verseift und thermisch decarboxyliert oder im sauren Milieu simultan
15 verseift und decarboxyliert (S. Pawlenko in Houben-Weyl Bd. 13/5, 1980, S. 21, 75; L.H. Sommer, J.R. Gold, M. Goldberg, M.S. Marans, 71 (1949) 1507, H. Henecka in Houben-Weyl Bd. 8 S. 600). Die entstandenen freien Monocarbonsäuren der Form $QP'-OH$ werden mittels Schleppveresterung mit einem Polyether der Formel $H-(OC_nH_{2n})_xOT$ verestert (H. Henecka in Houben-Weyl
20 Bd. 8 S. 522).

Ein alternativer Weg ist die Darstellung von alkylierten Malonestern der Formel $Z_{2-j}R_jC(COOR)_2$ mit $j = 0$ oder 1 durch
25 Alkylierung von Malonsäuredialkylester mit RCl und ZCl (z.B. Allylchlorid) unter Einfluß einer starken Base. Nach Verseifung und Decarboxylierung kann diese substituierte Carbonsäure mit dem oben erwähnten Polyether der Formel $H(OC_nH_{2n})_xOT$ verestert werden (H. Henecka in Houben-Weyl Bd. 8 S. 522). Das entstandene Produkt wird nun mit einem Si-H-
30 haltigen Organosilan $Q-H$ durch Hydrosilylierung (analog zur Herstellung und Aufarbeitung von Struktur (I)) zu Carbosilantensiden der Struktur (IV) verknüpft.

35 In der oben angegebenen allgemeinen Strukturformel (V) bedeutet Q'' ein oligomeres oder polymeres Carbosilan, bei dem vorzugsweise 20 - 70 % der Siliziumatome mit einem Rest $-[P-(OC_nH_{2n})_x-OT]$ substituiert sind. Ansonsten tragen die Si-Atome

1 vorzugsweise Methyl-, Ethyl- oder Phenylreste. Die
 Carbosilankette besteht neben den Silicium-Atomen vorzugsweise
 aus L-Gruppen, wobei L vorzugsweise ein Alkylenrest C₁-C₃ oder
 ein p-Phenylene- rest ist. Die Kette trägt als Endgruppen Methyl-
 5 , Ethyl-, Propyl- oder Phenylgruppen.

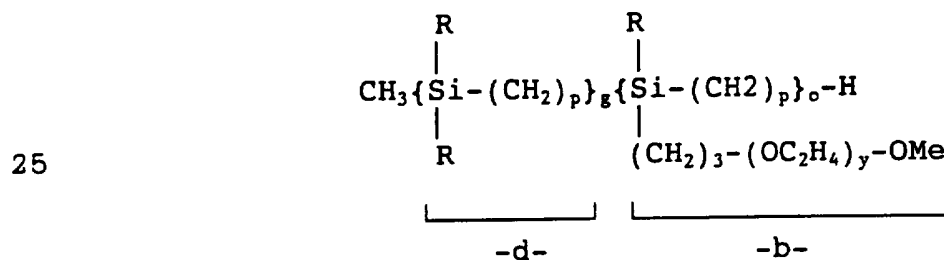
P ist vorzugsweise eine C₂-C₈-, insbesondere eine C₂-C₆-
 Alkylengruppe.

10 T bedeutet vorzugsweise H, einen Methyl- oder Ethylrest oder
 einen Acetylrest.

x bedeutet eine Zahl von 1 bis 200, vorzugsweise eine Zahl von
 1 bis 50, und n ist eine mittlere Zahl von 1 bis 6,
 15 vorzugsweise ein Wert von 2 bis 2,5.

Besonders bevorzugte Polyethercarbosilane sind die im
 folgenden aufgeführten Verbindungen

20



bei denen y der Beziehung genügt:

30

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10;$$

und p gleich 2 oder 3 sein kann;

35

o sei vorzugsweise 3-1000 und g insbesondere der Beziehung
 genügt:

$$4 \cdot o \geq g \geq 0,42 \cdot o.$$

1 R ist in diesem Fall vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Phenyl.

Die Carbosilankette kann aus alternierenden, statistischen oder blockcopolymeren Einheiten bestehen.

5

Ein Syntheseweg zu derartigen Carbosilantensiden ist die Umsetzung von Organohydrogensilanen mit 2 SiH-Gruppen mit einem Organosilan mit zwei ungesättigten Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion, wobei mindestens eines der
10 genannten Organosilane eine Gruppe tragen muß, die in eine Si-H-Einheit überführt werden kann - beispielsweise eine Halogengruppe, die durch Hydrierung beispielsweise mit Lithiumalanat reduziert werden kann - und die die Hydrosilylierungsreaktion nicht negativ beeinflusst. Beispiele
15 für die difunktionellen Organohydrogensilane sind Diphenylsilan oder Phenylmethylsilan, Methylbromsilan oder Phenylchlorsilan. Beispiele für die ungesättigten Silane sind Divinyl-dimethylsilan, Diallyl-dimethylsilan, Divinyl-diphenylsilan, Diallyl-diphenylsilan, Divinyl-methylchlorsilan oder Divinyl-methyl-bromsilan, Diallyl-methylchlorsilan oder Diallyl-methyl-bromsilan. Das
20 Hydrosilylierungsprodukt ist ein polymerer Stoff, dessen Molekulargewicht durch Zugabe von monofunktionellen ungesättigten Silanen - z. B. Vinyltrimethylsilan - oder Si-H-Verbindungen - z. B. Triphenylsilan oder Triethylsilan -
25 eingestellt werden kann (S. Pawlenko in Houben-Weyl Bd. 13/5 S. 328).

30 Nach anschließender Hydrierung der Si-Halogen-Gruppe zur Si-H-Gruppe mit LiAlH_4 wird mit einem ungesättigten Polyether der Formel $\text{Z}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x\text{-OT}$, wobei Z wie oben definiert ist, unter Platinkatalyse (analog zur Herstellung von Struktur (I)) zum Carbosilantensid hydrosilyliert.

35 Eine weitere Möglichkeit der Darstellung eines Carbosilantensides der allgemeinen Struktur (V) besteht darin, nach bekannten Verfahren Silacyclobutane der Formel $(\text{CH}_2)_3\text{SiHR}$

1 herzustellen (N.S. Nametkine, V.M. Vdovine, J. Polym. Sci
C (1963) 1043, R. Damrauer, Organometal. Chem. Rev. A, 8
(1972) 67).

5 Diese Silacyclobutane können mit ungesättigten Polyethern der
Formel $Z-(OC_nH_{2n})_x-OT$, wobei Z wie oben definiert ist, unter
Platinkatalyse, beispielsweise nach in obiger Literatur be-
schriebenen Verfahren, hydrosilyliert und danach - gegebenen-
falls unter Zusatz von Silacyclobutanen ohne Polyetherresten -
10 zu Carbosilantensiden der allgemeinen Formel (V) ringöffnend
polymerisiert werden.

Die bei dieser Hydrosilylierung entstandenen Silacyclobutane
der Formel $(CH_2)_3SiR-P-(OC_nH_{2n})_x-OT$ können beispielsweise
15 thermisch polymerisiert werden, z.B. analog zu den in
US 3 046 291 beschriebenen Verfahren. Die Polymerisation
kann auch in Gegenwart eines Übergangs-Metallkatalysators,
bevorzugt auf Platinbasis (siehe z.B. D.R. Weyenberg, L.E.
Nelson, Journal of Organic Chemistry, 30 (1965) 2618 oder
20 US 3 445 495) erfolgen. Denkbar ist auch eine Beschleunigung
der Polymerisation durch anionische Verbindungen, wie
KOH oder Lithiumalkyle (z.B. C.X. Liao, W.P. Weber, Polymer
Bulletin 28 (1992) 281. Die Polymerisation kann mit oder
ohne Lösungsmittel erfolgen.

25 Ein anderer Weg besteht darin, die SiH-tragenden Silacyclo-
butane nach bekannten Verfahren unter Ringöffnung zu poly-
merisieren und anschließend die SiH-haltigen Polycarbosilane
mit Polyethern der Formel $Z-(OC_nH_{2n})_x-OT$, wobei Z wie oben
30 definiert ist, zu hydrosilylieren (C.X. Liao, W.P. Weber,
Macromol. 26(4) (1993) 563).

Prinzipiell können SiH-haltige Poly- oder Oligocarbosilane
auch durch Umsetzung von Digignard-Verbindungen mit Cl_2SiMeH
35 unter Verwendung von $ClSiMe_3$ oder $ClSiMe_2H$ als Kettenabbre-
cher hergestellt werden. Anschließend erfolgt wiederum ana-
log zu oben die Hydrosilylierung der Produkte mit den unge-
sättigten Polyethern.

- 1 Bei allen geschilderten Herstellungsverfahren durch Hydro-
silylierung wird vorzugsweise der Platinkatalysator nach der
Herstellung durch bereits geschilderte Verfahren entfernt.
- 5 Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Er-
findung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

Beispiele

10 Die Messung des Randwinkels erfolgt mit einem Kontaktwinkel-
meßsystem G1/G40 (Krüss). Das Randwinkelmeßgerät G1 ermög-
licht die präzise Abbildung von Tropfenprofilen auf Festkör-
peroberflächen. Das G40-Meßsystem umfaßt einen Videotubus
15 mit Strahlenteiler, so daß die gleichzeitige Beobachtung
eines Tropfens durch das Goniometerokular (Tropfengröße)
und die Videokamera (digitale Bildauswertung) ermöglicht wird.

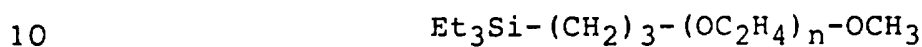
Die Messung erfolgt am liegenden Tropfen bei 23°C und 50 %
20 relativer Luftfeuchtigkeit. 30 Minuten nach Anmischbeginn
der Massen wird ein stets gleich großer Tropfen einer bei
23°C gesättigten Calciumsulfatdihydratlösung auf das zwi-
schen Glasplatten zu glatter Oberfläche ausgehärtete Elasto-
mer aufgetragen und sofort mit der Messung begonnen. Der
25 10-Sekunden-Wert wird zur Auswertung herangezogen.

In den Beispielen ist der jeweilige HLB-Wert der Hydrophi-
lierungsmittel angegeben. Der HLB-Wert ist ein Maß für die
Wasser- und Fettfreundlichkeit von Verbindungen (s. Ullmann's
30 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25, Seite 784 ff.
(1994)). Der HLB-Wert der erfindungsgemäßen Hydrophilierungs-
mittel sollte in der Regel zwischen etwa 5 und 15 liegen.

35 Herstellungsbeispiel 1

Zu einer Lösung von 4,7 g Triethylsilan in 28 ml Toluol wer-
den 9,0 g eines Monomethyl-monoallyl-terminierten Polyethy-

1 lenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 ge-
geben. Es wird ein Platinkatalysator hinzugefügt und die
Reaktionsmischung so lange bei 100°C gerührt, bis laut ¹H-
NMR-Spektrum des Rohproduktes keine Allylgruppen mehr vor-
5 handen sind. Nach Filtration über Kieselgel und Entfernen
der flüchtigen Bestandteile im Vakuum werden 4,0 g einer
Verbindung 1 erhalten, deren NMR-Spektrum mit der folgenden
Strukturformel konsistent ist (n = ca. 7-10):



Der HLB-Wert beträgt ca. 14.

15 **Anwendungsbeispiel 1**

28,2 Teile eines Vinyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans
mit einer Viskosität von 2000 mPa.s bei 23°C, 2,5 Teile eines
SiH-Gruppen-haltigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosi-
20 tät von 60 mPa.s bei 23°C, 9,7 Teile eines Polydimethyl-
siloxans mit einer Viskosität von 50 mPa.s bei 23°C, 8,1
Teile einer silanisierten pyrogenen Kieselsäure, 49,1 Teile
Quarzfeinstmehl, 0,3 Teile anorganisches Farbpigment und
2,3 Teile des Hydrophilierungsmittels aus dem Herstellungs-
25 beispiel 1 werden in einem Knetter durch Mischen zu einer homo-
genen Basispaste vereinigt.

Die Katalysatorpaste wird durch Vermischen von 20,6 Teilen
eines Vinyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer
30 Viskosität von 2000 mPa.s bei 23°C, 7,5 Teilen einer silani-
sierten pyrogenen Kieselsäure, 53,1 Teilen Quarzfeinstmehl,
13,3 Teilen eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität
von 50 mPa.s bei 23°C, 3,4 Teilen einer Lösung von 1,3 Teil-
35 len eines Komplexes aus Platin und Divinyltetramethyldi-
siloxan in einem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität
von 50 mPa.s bei 23°C und 2,3 Teilen des Hydrophilierungs-
mittels aus dem Herstellungsbeispiel 1 hergestellt.

1 Messung des Benetzungs-Randwinkels

50 g Basispaste und 10 g Katalysatorpaste werden vollständig
vermischt. Nach einigen Minuten erhält man eine gummielasti-
5 sche Masse. 30 Minuten nach Herstellung wird der Randwinkel
zu 42° bestimmt. Anschließend werden die Prüfkörper im han-
delsüblichen Desinfektions-Tauchbad (Impresept, ESPE) 10 Mi-
nuten desinfiziert. Die Prüfkörper werden entnommen, unter
fließendem kalten Wasser kurz gespült und 2 Stunden an Luft
10 von 23°C und 50 % relativer Feuchte trocknen gelassen. Da-
nach wird wieder der Randwinkel zu 54° bestimmt.

Zum Vergleich werden entsprechende Massen mit zwei han-
delsüblichen Polyethersiloxan-Tensiden "Silwet" L-77 und
15 "Tegopren" 5878 hydrophiliert. Unter gleichen Bedingungen
wird der Randwinkel vor und nach Desinfektion bestimmt. Das
Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Weiterhin wurde eine im Handel erhältliche hydrophilierte
20 Silikon-Zahnabdruckmasse "Reprosil" (eine Masse gemäß
EP-B-0 231 420) zu Vergleichszwecken untersucht. Das Ergeb-
nis ist gleichfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Bei einer weiteren Desinfektionsbehandlung, wie sie in der
25 Praxis regelmäßig erfolgt, werden die Unterschiede in den
relativen Randwinkelerhöhungen zwischen den erfindungsgemäßen
Massen und den bekannten Massen noch größer.

Anwendungstechnische Prüfung

30 50 g Basispaste und 10 g Katalysatorpaste werden innerhalb
von 30 Sekunden vollständig miteinander vermischt. Mit der
angemischten Masse wird ein Dimensionsprüfkörper nach ADA 19
abgeformt. Nach einigen Minuten erhält man eine gummielasti-
35 sche Abformung des Prüfkörpers. Diese Abformung wird 30 Minu-
ten nach Anmischbeginn mit einer wässrigen Gipsaufschlammung
(100 g Geostone / 23 g Wasser) ausgegossen. Das nach Gipsab-
bindung erhaltene Modell weist eine einwandfreie Oberfläche auf.

1 Dimensionsstabilität

Nach ADA 19 wird die Dimensionsstabilität zu -0,1 % bestimmt.

5 Messung der Lagerstabilität

10 Basispaste und Katalysatorpaste werden voneinander getrennt über einen Zeitraum von 14 Tagen bei 70°C gelagert. Nach diesem Zeitraum werden beide Pasten auf 23°C abgekühlt. 50 g Basispaste und 10 g Katalysatorpaste aus diesem Alterungs-
test werden vollständig miteinander vermischt. Der Verlauf der Abbindung wird an einem Cycloviskographen bestimmt. Der Abbindeverlauf unterscheidet sich nicht von jenem der frisch hergestellten, nicht gealterten Pasten.

15

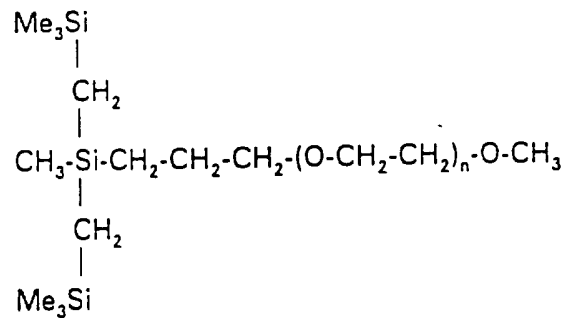
TABELLE

Bei- spiel	Hydrophilierungs- mittel	RW vor Desinf.	RW nach Desinf.	relative RW-Erhöhung
20 2	gemäß Herstel- lungsbeispiel	42°	54°	28 %
Vergl.1	Silwet L-77	45°	72°	60 %
Vergl.2	Tegopren 5878	47°	74°	57 %
25 Reprosil	gemäß EP-B-0 231 420	45°	65°	44 %

Herstellungsbeispiel 2

30 Analog zur Herstellvorschrift in EP-A-0 367 381 (Beispiel 1, Seite 4) wurde Bis(trimethylsilylmethyl)methylsilan herge-
stellt. Dieses wurde analog Beispiel 1 in GB-A-1 520 421 mit einem Methylallyl-terminierten Polyethylenglykol mit
einem mittleren Molekulargewicht von 350 in einer Hydrosily-
35 lierungsreaktion umgesetzt. Nach Aufarbeitung analog Her-
stellungsbeispiel 1 wurde eine Verbindung 2 erhalten, deren NMR-Spektrum mit der folgenden Strukturformel konsistent ist (n = ca. 5-8):

1



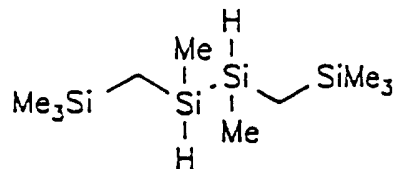
5

Der HLB-Wert des Materials beträgt ca. 11.

10

Bei der Herstellung von Bis(trimethylsilylmethyl)methylsilan fällt als Nebenprodukt ein Disilan mit folgender Struktur an:

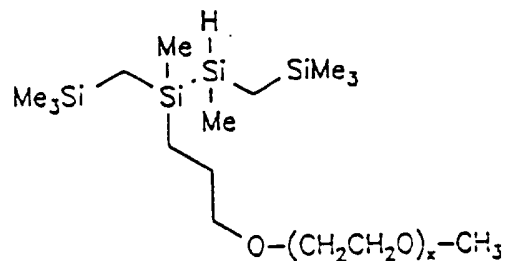
15



20

Die Substanz wird bevorzugt bei der Aufarbeitung z.B. durch Destillation abgetrennt. Die Substanz kann jedoch, wenn sie in nur geringen Anteilen anfällt, auch im Herstellungprodukt belassen werden und ergibt bei der Hydrosilylierung folgende Struktur:

25



30

$$x = 5 - 8$$

35

Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein Carbosilantensid mit hydrophilisierender Wirkung. Die Möglichkeit der Herstel-

1 lung von Carbosilantensiden mit Disilanstruktur ist nicht
auf dieses Beispiel beschränkt.

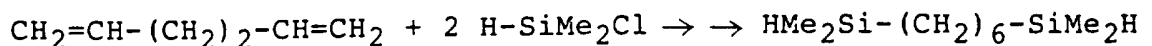
5 Anwendungsbeispiel 2

Analog zum Anwendungsbeispiel 1 wird eine Basis- und Katalysatorpaste geknetet, wobei nur je 1 Teil des Hydrophilierungsmittels aus dem Herstellungsbeispiel 2 sowohl in die
10 Katalysator- als auch Basispaste eingebracht wird. Der 10-Sekunden-Randwinkel, der analog zum Anwendungsbeispiel 1 bestimmt wird, beträgt $35(\pm 3)^\circ$. Anschließend werden die Prüfkörper im handelsüblichen Desinfektionstauchbad (Impresept, ESPE) eine Stunde desinfiziert. Die Prüfkörper
15 werden entnommen, unter fließendem kaltem Wasser kurz gespült und zwei Stunden an Luft von 23°C und 50 % relativer Feuchte trocknen gelassen. Danach wird der Randwinkel erneut bestimmt. 10 Sekunden-Randwinkel beträgt wiederum $35(\pm 3)^\circ$.

20 Bei der anwendungstechnischen Prüfung analog zu dem Anwendungsbeispiel 1 erhält man nach dem Ausgießen einer Abformung mit Gipsaufschlammung ein Gipsmodell mit einer blasenfreien, einwandfreien Oberfläche. Die Dimensionsstabilität nach ADA 19 wird zu $-0,2\%$ bestimmt. Die Lagerstabilität
25 wird analog zum Anwendungsbeispiel 1 überprüft, wobei sich nach einer Einlagerung von 14 Tagen bei 70°C keine Veränderung des Abbindeverlaufs gelagerter im Vergleich zu nicht gealterten Pasten ergibt.

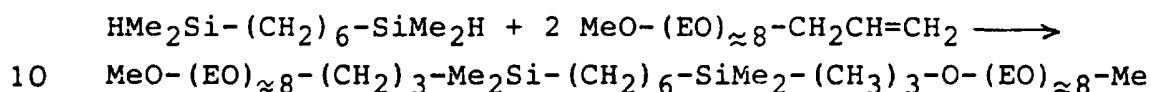
30

Herstellungsbeispiel 3



35 82,1 g (1,0 M) 1,6-Hexadien werden in 100 ml aromatischem Lösungsmittel mit Pt-Katalysator versetzt und bei 70°C mit

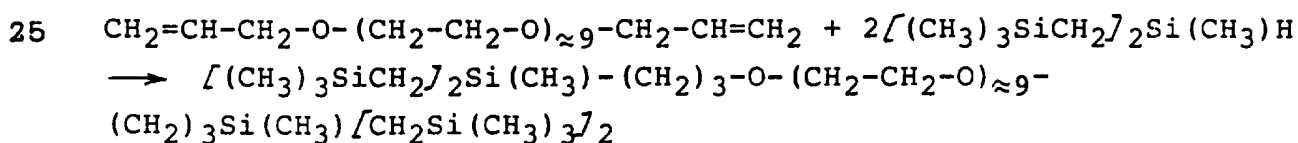
1 208,2 g (2,20 M) Dimethylchlorsilan hydrosilyliert. Die Reak-
 tionsmischung wird über Al₂O₃ gesäult, auf die Hälfte des
 Volumens eingengt und mit 18,5 g (0,5 M) LiAlH₄-Lösung in
 THF hydriert. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wird von der
 5 organischen Phase das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück
 bleibt ein klares farbloses Öl. Ausbeute an obigem Silan:
 145,8 g - 72 %.



30 g (0,15 M) des erhaltenen Silans werden in 50 ml Toluol
 mit 86,5 g (0,22 M) Polyethylenglykolmethylallylether ver-
 setzt und mittels Platin-Katalysator hydrosilyliert. Das
 15 Produkt wird mittels einer Al₂O₃-Säule gereinigt und von
 Lösungsmittel befreit. Ausbeute an erhaltenem Polyether-
 carbosilan: 98 g - 90 %.

20 Herstellungsbeispiel 4

Polyethylenglykol (M_w = 400 g/Mol) wird nach Vorschrift
 (M. Galin, A. Mathis, Macromol. 15 (1981) 677) allyliert.



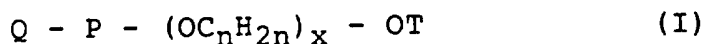
30 g (0,063 M) des erhaltenen PEG-400 Diallylethers werden
 30 mit 32,7 g (0,15 M) Bis(trimethylsilylmethyl)methylsilan
 in einem aromatischen Lösungsmittel unter Platinkatalyse
 hydrosilyliert. Die Reaktion dauert bei 100°C 80 Stunden.
 Ausbeute an erhaltenem Polyethercarbosilan: 47 g - 81 %.

1

Patentansprüche

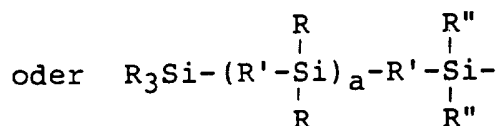
5

1. Zahnabdruckmasse, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, eines Polyethercarbosilans als Hydrophilierungsmittel.
- 10 2. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan die allgemeine Formel besitzt



15

in welcher bedeuten

Q $R_3Si -$ 

20

wobei jedes R im Molekül gleich oder verschieden sein kann und einen aliphatischen C_1-C_{18} -, einen cycloaliphatischen C_6-C_{12} - oder einen aromatischen C_6-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, die gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert sein können, bedeutet,

25

R' eine C_1-C_{14} -Alkylengruppe ist,R'' im Falle von $a \neq 0$ R ist oder im Falle von $a = 0$ R oder R_3SiR' ist, und $a = 0-2$ bedeutet;

30

P eine C_2-C_{18} -Alkylengruppe, vorzugsweise eine C_2-C_{14} -Alkylengruppe oder S-R''', wobei S eine C_2-C_{18} -Alkylengruppe und R''' eine funktionelle Gruppe aus folgender Liste darstellt:

35

-NHC(O)-, -NHC(O)(CH₂)_{n-1}-, -NHC(O)C(O)-,
-NHC(O)(CH₂)_vC(O)-, -OC(O)-,

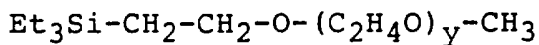
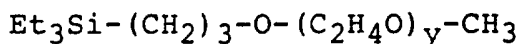
1 $-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{n-1}-$, $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})-$, $-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})-$,
 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{n-1}-$,
 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})-$
 mit $v = 1-12$;

5 T gleich H oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen C_1 - C_4 -
 Acylrest;

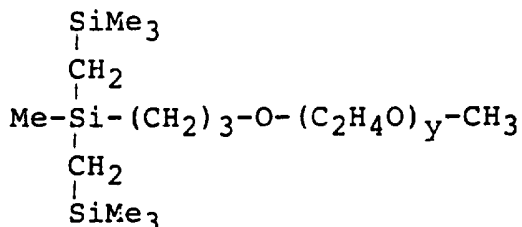
 x eine Zahl von 1 bis 200; und

10 n eine mittlere Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4.

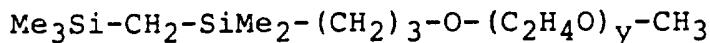
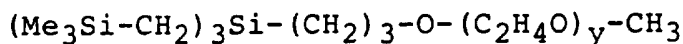
3. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß das Polyethercarbosilan ausgewählt ist aus den fol-
 15 genden Verbindungen:



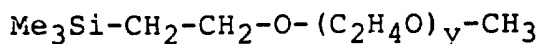
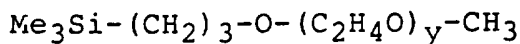
20



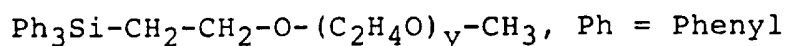
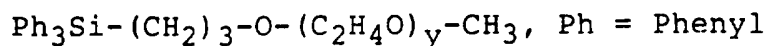
25

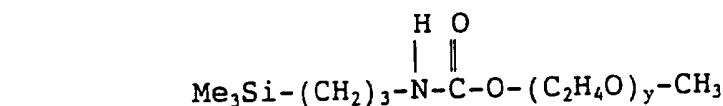
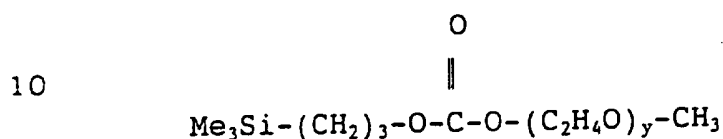
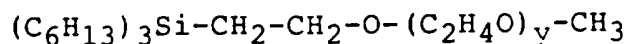
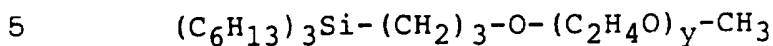
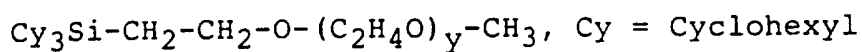
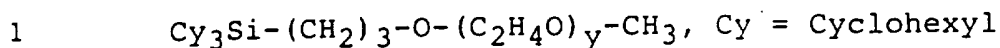


30

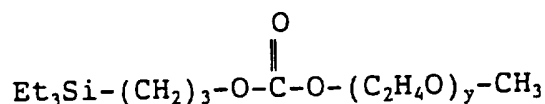


35

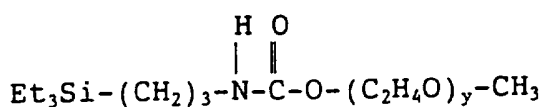




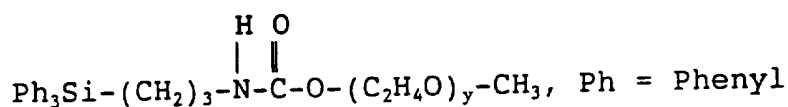
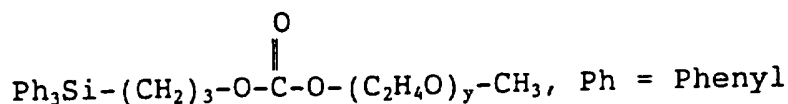
15



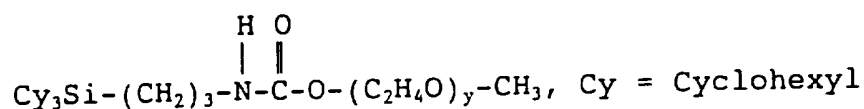
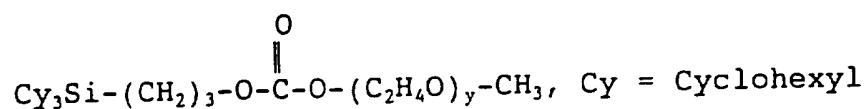
20



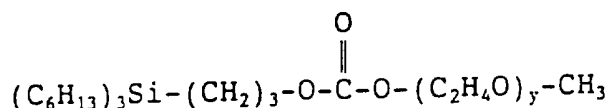
25



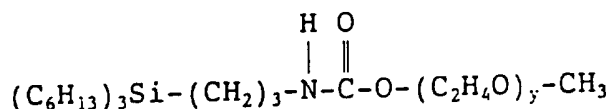
30



35



1



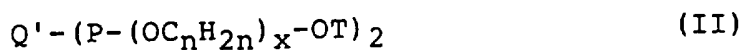
5

bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10.$$

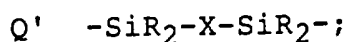
10

4. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan die allgemeine Formel besitzt:



worin bedeuten:

15



20

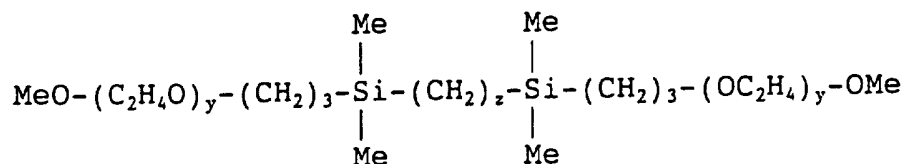
X einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, d.h. ein C_1 - C_{18} -Alkylen-, C_6 - C_{20} -Arylen-, C_5 - C_{15} -Cycloalkylen und C_5 - C_{15} -Polycycloalkylenrest, der gegebenenfalls sauerstoffhaltige Gruppen tragen kann, und wobei

25

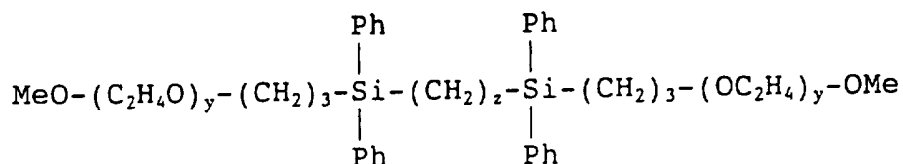
alle weiteren Symbole die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben.

5. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen:

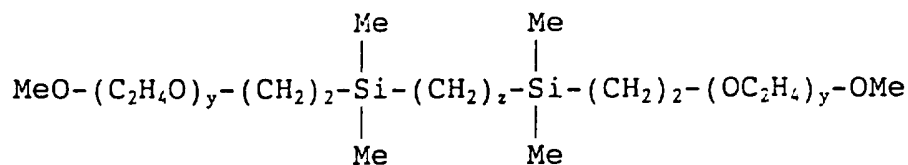
30



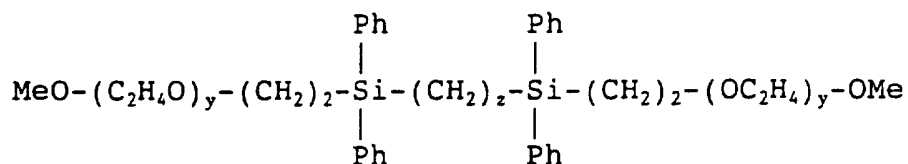
35



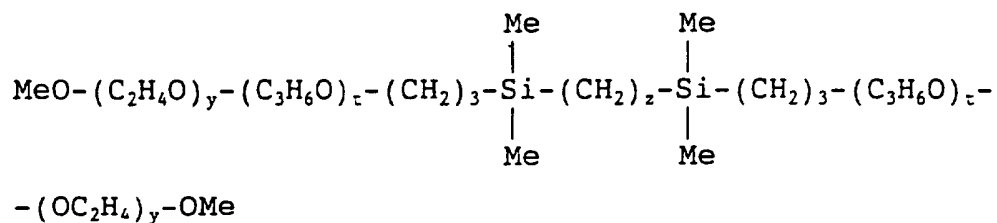
1



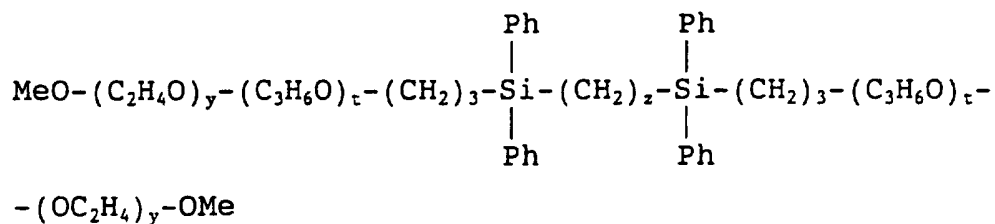
5



10

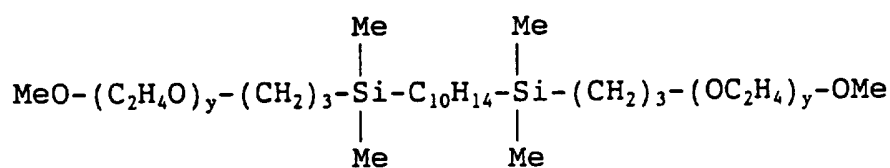


15



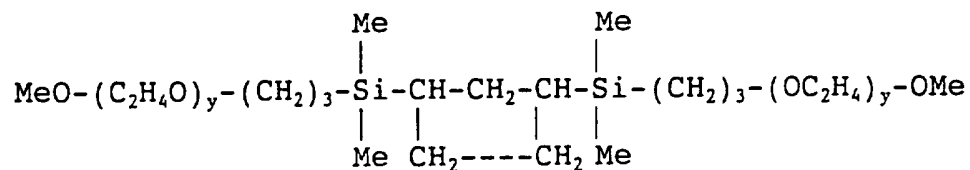
20

25

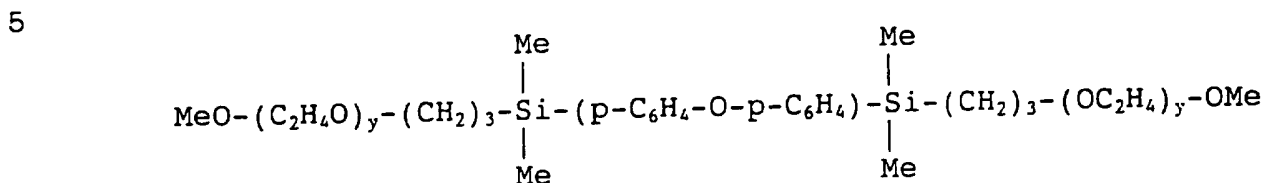
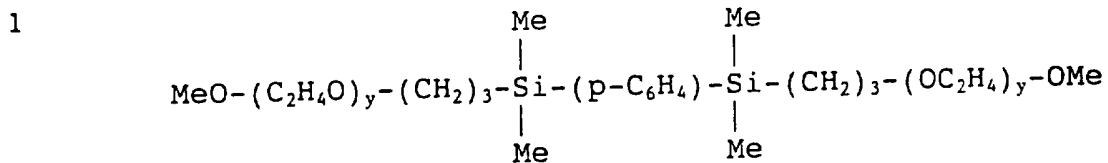


$\text{C}_{10}\text{H}_{14} = \text{Tricyclo}[5.2.1.0^{2,6}] \text{dec}-3(4), 8(9)\text{-ylen}$

30



35



10 bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10,$$

und z der Beziehung genügt:

$$2 \leq z \leq 8 \text{ oder vorzugsweise } 2 \leq z \leq 6;$$

15 und t der Beziehung genügt:

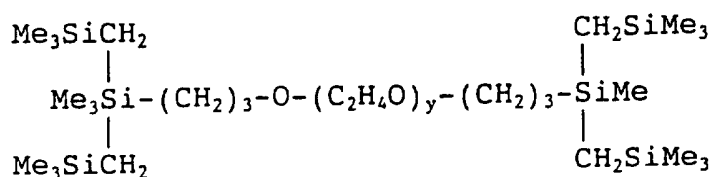
$$0,1 \cdot y \leq t \leq y \quad \text{oder vorzugsweise } 0,15 \cdot y \leq t \leq 0,55 \cdot y.$$

20 6. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan die allgemeine Formel besitzt:

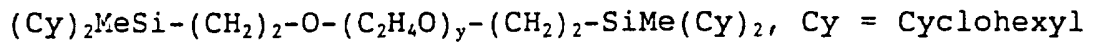
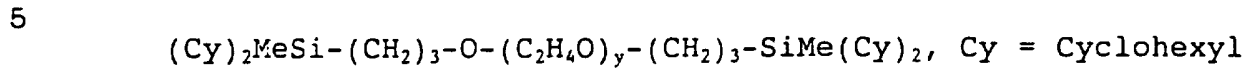
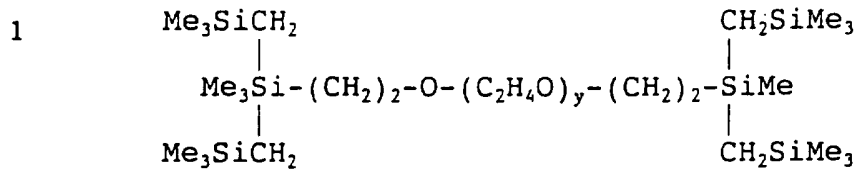


25 worin alle Symbole die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 2.

30 7. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen:



35



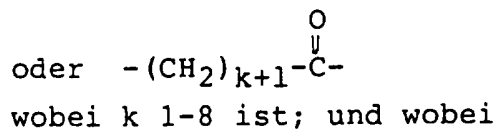
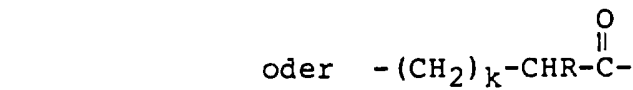
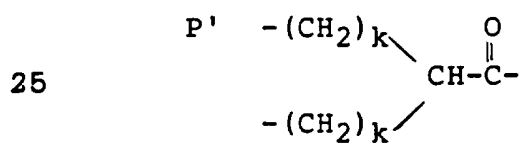
10 bei denen y der Beziehung genügt:

$$1 \leq y \leq 30 \text{ oder vorzugsweise } 2 \leq y \leq 20.$$

15 8. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan die allgemeine Formel besitzt:

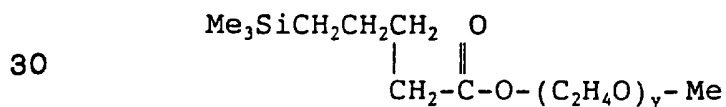
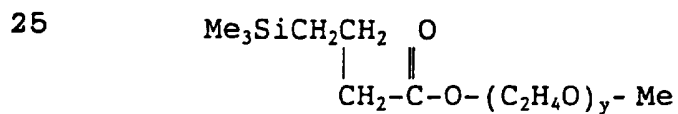
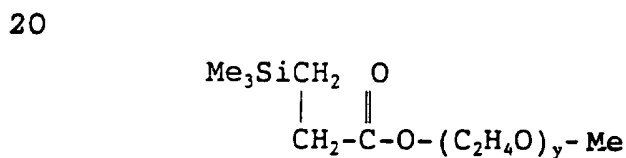
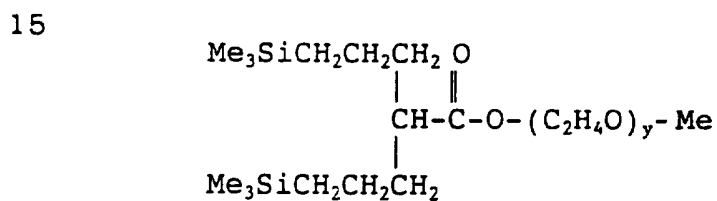
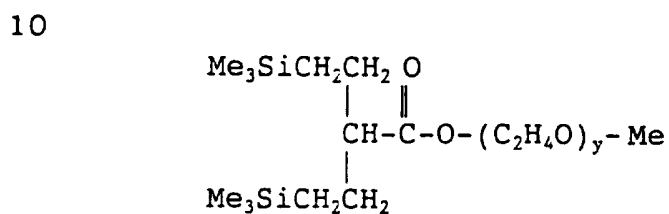
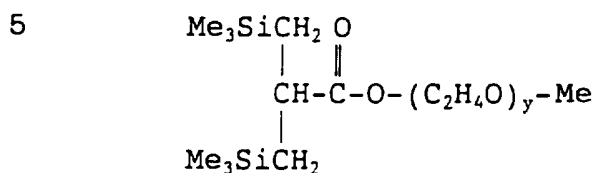


20 worin bedeuten:



35 alle weiteren Symbole die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben.

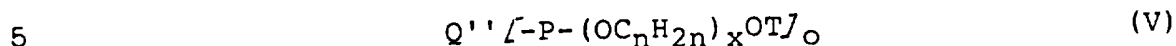
- 1 9. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
 1 daß das Polyethercarbosilan ausgewählt ist aus den
 1 folgenden Verbindungen:



bei denen y der Beziehung genügt:

35 $1 \leq y \leq 20$ oder vorzugsweise $1 \leq y \leq 10$.

- 1 10. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan die allgemeine Formel besitzt:



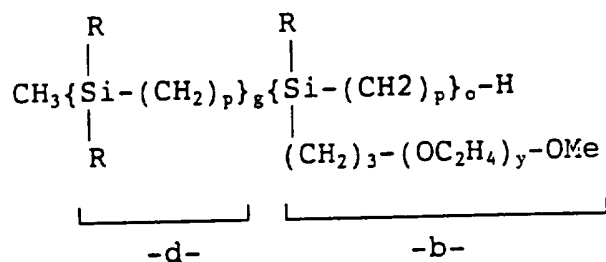
worin bedeutet:

- 10 Q'' ein oligomeres oder polymeres Carbosilan, wobei mindestens ein Siliciumatom, vorzugsweise aber 20 - 70 % der Siliciumatome mit dem Rest $-P-(OC_nH_{2n})_xOT$ substituiert sind und damit $o \geq 1$ ist; und wobei

15 alle weiteren Symbole die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 besitzen.

11. Zahnabdruckmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarbosilan ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen

20



25

bei denen y der Beziehung genügt:

30
$$1 \leq y \leq 20 \text{ oder vorzugsweise } 1 \leq y \leq 10;$$

und p gleich 2 oder 3 sein kann;

35 o vorzugsweise 3-1000 ist und g insbesondere der Beziehung genügt:

$$4 \cdot o \geq g \geq 0,42 \cdot o, \text{ und}$$

- 1 R vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeutet.
12. Zahnabdruckmasse nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß die Basis der Zahnabdruckmasse von
5 additions- oder kondensationsvernetzenden Silikonen,
Polyethersilikonen oder Polyethern gebildet wird.
13. Verwendung eines Polyethercarbosilans zur Hydrophilie-
10 rung von Zahnabdruckmassen.
14. Verfahren zur Herstellung von Zahnabformungen, dadurch
gekennzeichnet, daß man eine mit einem Polyethercarbo-
15 silan hydrophilierte Zahnabdruckmasse verwendet.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K6/10

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)
IPC 6 A61K C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 231 420 (DENTSPLY GMBH) 12 August 1987 cited in the application see claims; examples ---	1-14
Y	GB,A,2 203 152 (DOW CORNING) 12 October 1988 see page 2, line 4 - line 33; claims ---	1-14
A	GB,A,1 520 421 (DOW CORNING LTD) 9 August 1978 cited in the application see claims; examples ---	1-14
A	DE,C,43 20 920 (GOLDSCHMIDT AG TH) 16 June 1994 cited in the application ---	
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 January 1996

16. 01. 96

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03638

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,A,4 657 959 (BRYAN THOMAS T ET AL) 14 April 1987 & WO,A,87 03001 cited in the application ---	
A	EP,A,0 480 238 (BAYER AG) 15 April 1992 cited in the application ---	
A	EP,A,0 398 745 (SHINETSU CHEMICAL CO) 22 November 1990 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 95/03638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0231420	12-08-87	AU-B- 595000	22-03-90
		AU-B- 6857087	13-08-87
		JP-A- 62252706	04-11-87

GB-A-2203152	12-10-88	NONE	

GB-A-1520421	09-08-78	NONE	

DE-C-4320920	16-06-94	AU-B- 6475294	05-01-95
		AU-B- 6475394	05-01-95
		BR-A- 9402516	14-03-95
		BR-A- 9402517	14-03-95
		CA-A- 2124876	25-12-94
		CA-A- 2124877	25-12-94
		EP-A- 0630901	28-12-94
		EP-A- 0630902	28-12-94
		JP-A- 7010884	13-01-95
		JP-A- 7033782	03-02-95
		NZ-A- 260770	21-12-95
		NZ-A- 260771	21-12-95
US-A- 5430167	04-07-95		
US-A- 5430166	04-07-95		

US-A-4657959	14-04-87	AU-B- 593877	22-02-90
		AU-B- 6731987	02-06-87
		CA-A- 1296828	03-03-92
		EP-A- 0244478	11-11-87
		JP-T- 63501368	26-05-88
		WO-A- 8703001	21-05-87

EP-A-0480238	15-04-92	DE-A- 4031759	09-04-92
		AT-T- 108643	15-08-94
		DE-D- 59102244	25-08-94
		ES-T- 2056547	01-10-94
		JP-A- 4272960	29-09-92

EP-A-0398745	22-11-90	JP-C- 1827494	28-02-94
		JP-A- 2305857	19-12-90
		JP-B- 5036458	31-05-93
		JP-C- 1827495	28-02-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT, EP 95/03638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0398745		JP-A- 2305858 JP-B- 5036459 US-A- 5064891	19-12-90 31-05-93 12-11-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/E P 95/03638

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K6/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K C07F

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 231 420 (DENTSPLY GMBH) 12.August 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-14
Y	GB,A,2 203 152 (DOW CORNING) 12.Oktober 1988 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 33; Ansprüche ---	1-14
A	GB,A,1 520 421 (DOW CORNING LTD) 9.August 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	DE,C,43 20 920 (GOLDSCHMIDT AG TH) 16.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
-/--		

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. Januar 1996	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16. 01. 96
--	---

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Cousins-Van Steen, G
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03638

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 657 959 (BRYAN THOMAS T ET AL) 14.April 1987 & WO,A,87 03001 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 480 238 (BAYER AG) 15.April 1992 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 398 745 (SHINETSU CHEMICAL CO) 22.November 1990 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0231420	12-08-87	AU-B- 595000	22-03-90
		AU-B- 6857087	13-08-87
		JP-A- 62252706	04-11-87
-----	-----	-----	-----
GB-A-2203152	12-10-88	KEINE	
-----	-----	-----	-----
GB-A-1520421	09-08-78	KEINE	
-----	-----	-----	-----
DE-C-4320920	16-06-94	AU-B- 6475294	05-01-95
		AU-B- 6475394	05-01-95
		BR-A- 9402516	14-03-95
		BR-A- 9402517	14-03-95
		CA-A- 2124876	25-12-94
		CA-A- 2124877	25-12-94
		EP-A- 0630901	28-12-94
		EP-A- 0630902	28-12-94
		JP-A- 7010884	13-01-95
		JP-A- 7033782	03-02-95
		NZ-A- 260770	21-12-95
		NZ-A- 260771	21-12-95
		US-A- 5430167	04-07-95
US-A- 5430166	04-07-95		
-----	-----	-----	-----
US-A-4657959	14-04-87	AU-B- 593877	22-02-90
		AU-B- 6731987	02-06-87
		CA-A- 1296828	03-03-92
		EP-A- 0244478	11-11-87
		JP-T- 63501368	26-05-88
		WO-A- 8703001	21-05-87
-----	-----	-----	-----
EP-A-0480238	15-04-92	DE-A- 4031759	09-04-92
		AT-T- 108643	15-08-94
		DE-D- 59102244	25-08-94
		ES-T- 2056547	01-10-94
		JP-A- 4272960	29-09-92
-----	-----	-----	-----
EP-A-0398745	22-11-90	JP-C- 1827494	28-02-94
		JP-A- 2305857	19-12-90
		JP-B- 5036458	31-05-93
		JP-C- 1827495	28-02-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 95/03638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0398745		JP-A- 2305858 JP-B- 5036459 US-A- 5064891	19-12-90 31-05-93 12-11-91
