



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08K 5/09, C07C 69/675, 69/88</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22375 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00912 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 1993 (15.04.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 13 875.2 28. April 1992 (28.04.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : FRIEBE, Robert [DE/DE]; Walter-Flex-Strasse 20, D-5090 Leverkusen (DE). HUGGINS, John [US/DE]; Christian-Heß-Strasse 73, D-5090 Leverkusen (DE). WEBER, Wilhelm [DE/DE]; Heinrich-von-Kleist-Strasse 10, D-5090 Leverkusen (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: POLYSILOXANE COMPOSITION (54) Bezeichnung: POLYSILOXANMASSE (57) Abstract Polysiloxane compositions which contain reaction products of alkyl titanates or zirconates with esters of hydroxycarboxylic acids are curable at ambient temperature when exposed to water or humidity. (57) Zusammenfassung Es werden bei Umgebungstemperatur unter Einfluß von Wasser bzw. Feuchtigkeit härtende Polysiloxanmassen, die Umsetzungsprodukte von Alkyltitanaten bzw.- zirkonaten mit Hydroxycarbonsäureestern enthalten, beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

5

10

Polysiloxanmasse

15 Die vorliegende Erfindung betrifft Polysiloxanmassen,
die unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähig sind und
die unter dem Einfluß von Wasser oder Wasserdampf bzw.
Feuchtigkeit bei Raumtemperatur härten.

20 Solche Massen können aus Polydiorganosiloxanen mit reaktiven
Endgruppen, Silanvernetzern und gegebenenfalls
Füllstoff unter Verwendung von Organotitanverbindungen
hergestellt werden (DE-A 35 12 337, US-A 3.334.067, US-A
3.499.859, US-A 4.438.039). Solche Massen werden nach-
25 folgend 1K-RTV-Massen genannt.

Der Einsatz organischer Titanverbindungen in 1K-RTV-
Massen ist auf bestimmte Substanzklassen begrenzt. Werden
Alkyltitanate eingesetzt, so treten aufgrund der zu
30 hohen Reaktionsfähigkeit der Alkyltitanate Herstellungs-
probleme auf. Außerdem werden Massen mit nicht aus-
reichender Lagerbeständigkeit erhalten. Nach dem Stand
der Technik werden daher für 1K-RTV-Massen als orga-
nische Titanverbindung Chelat-Komplexe des Titans

35

5 mit 1,3-Diketonen wie Acetylaceton oder mit Estern der
Acetessigsäure eingesetzt. Die Chelatkomplexe verursachen
aber häufig Verfärbungsprobleme, die dem Chelatbildner
zugeschrieben werden.

10 Es wurde nun gefunden, daß die bekannten Nachteile von
1K-RTV-Massen, die organische Titanverbindungen enthalten,
weitestgehend vermieden werden können, wenn als organische
Titanverbindungen solche Verbindungen eingesetzt werden,
die durch Umsetzung von Alkyltitanaten bzw. -zirkonaten
mit Hydroxycarbonsäureestern erhalten wurden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß bei
Umgebungstemperatur unter Einfluß von Wasser bzw.
Feuchtigkeit härtende Polysiloxanmassen, die erhältlich
sind durch Vermischen von

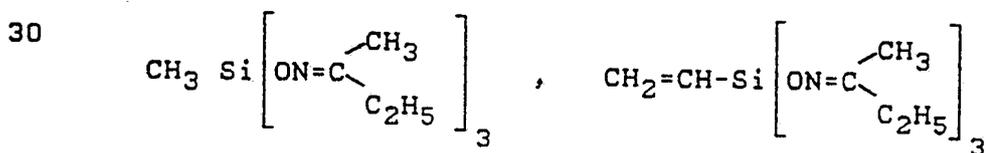
- a) Polydiorganosiloxanen mit reaktiven Endgruppen,
- b) Silanvernetzern,
- 25 c) Umsetzungsprodukten von Alkyltitanaten bzw.
-zirkonaten mit Hydroxycarbonsäureestern,
- d) Füllstoffen, und
- 30 e) weiteren Zusatz- und Hilfsstoffen.

35

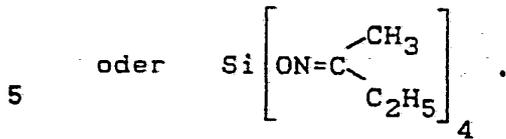
5 Als Polydiorganosiloxane mit reaktiven Endgruppen können
 Polydimethylsiloxane eingesetzt werden, wobei gegebenen-
 falls die Methylgruppen teilweise durch Vinyl-, Phenyl-,
 C₂- bis C₈-Alkyl- oder Haloalkylgruppen ersetzt sein
 können. Die Polydimethylsiloxane sollen im wesentlichen
 10 linear sein, geringe Anteile an verzweigend wirkenden
 Organosiloxeinheiten können jedoch anwesend sein. Die
 Viskosität der Polymere liegt vorzugsweise zwischen 5
 und 1000 Pa.s, vorzugsweise unterhalb 100 Pa.s. Als
 reaktive Endgruppen kommen OH-Gruppen oder Trialkoxy-
 silyl- oder Dialkoxyalkylsilyl-Gruppen in Frage. Bevor-
 15 zugt sind im letzteren Fall Trimethoxysilyl- oder Di-
 methoxymethylsilyl-Gruppen. Besonders bevorzugt werden
 OH-endgestoppte Polydimethylsiloxane eingesetzt.

20 Als Silanvernetzer sind Alkoxysilane, Oximsilane oder
 Carbonamidosilane geeignet. Bevorzugte Alkoxysilane sind
 Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Vinyltri-
 methoxysilan oder Vinyltriethoxysilan.

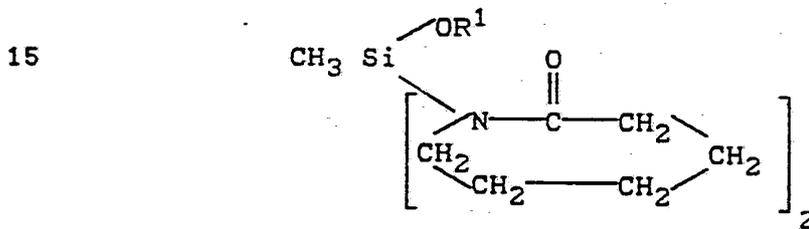
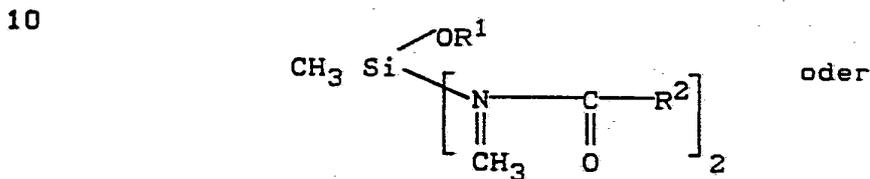
25 Bevorzugte Oximsilane sind solche, die 3 oder 4 über
 Sauerstoff gebundene Oximgruppen enthalten, oder deren
 Gemische. Besonders bevorzugt sind Oximosilane der nach-
 folgenden Struktur:



35



Bevorzugte Carboamidossilane sind solche der nachfolgenden Struktur:



20 wobei

R^1 Methyl oder Ethyl und

25 R^2 Methyl, Ethyl oder Phenyl bezeichnen.

Für die Umsetzung mit Hydroxycarbonsäureester geeignete Alkyltitanate bzw. -zirkonate sind Verbindungen der Formel



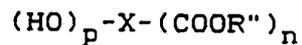
wobei Me ein Metall aus der Gruppe Ti und Zr bezeichnet, und R' einen linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{20} -Alkylrest bezeichnet.

35

Die Alkylreste können gleich oder unterschiedlich sein.
 5 Bevorzugte Alkylreste sind Ethyl-, i-Propyl-, n-Butyl-,
 i-Butyl- und 2-Ethylhexylreste.

Beispiele sind $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$,
 $\text{Ti}[\text{O}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$,
 10 $\text{Ti}[\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}_4\text{H}_9]_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Geeignete Hydroxycarbonsäureestern für die Umsetzung mit
 15 Alkyltitanaten bzw. -zirkonaten sind solche der allge-
 meinen Formel:



20 wobei

p für 1 oder 2 steht,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, wobei $p \leq$
 25 n ist und

X für einen (n+p)-wertigen gegebenenfalls verzweigten
 gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest
 mit 1 bis (2n)-Kohlenstoffatomen, der gegebenen-
 30 falls seitenständig angeordnete inerte Substi-
 tuenten aufweisen kann, oder

35

5 einen (n+p)-wertigen gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 6 Ringgliedern, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann und in dem gegebenenfalls eines der Ringglieder durch O, N, NH oder S ersetzt ist, wobei die Anzahl der noch im Ring
10 verbleibenden C-Atome noch mindestens (p+n) beträgt, oder

einen (n+p)-wertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann,

steht, und

20 R" eine gegebenenfalls verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe oder eine aromatische Organylgruppe bezeichnet.

Als inerte Substituenten sind Halogene wie Cl, Br oder J, C₁- bis C₈- gegebenenfalls verzweigte bzw. gegebenenfalls cyclische Alkylgruppen oder Phenylgruppen
25 geeignet.

Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind:

30 Milchsäureethylester, Glykolsäureethylester, Mandelsäureethylester, Salicylsäureethylester, Citronensäuretriethylester, Apfelsäurediethylester, Weinsäuredimethylester, 2-Hydroxyhexansäureethylester.

35

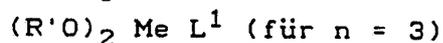
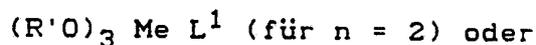
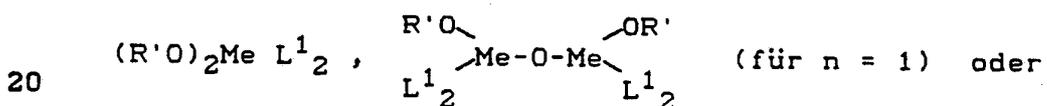
5 Die Umsetzung der Alkalititanate mit den Hydroxycarbonsäuren erfolgt spontan nach Vermischen der Reaktionspartner. Strukturen mit mehr als einem Titanatom pro Molekül entstehen, wenn die Alkalititanate vor oder während der Umsetzung teilweise hydrolysiert werden oder Hydroxycarbonsäureester mit $p=2$ eingesetzt werden.

10

Die überlegenen Eigenschaften der erfindungsgemäß einzusetzenden Umsetzungsprodukte werden auf die Abwesenheit von Enol-Strukturen in den die Komplexliganden bildenden Hydroxycarbonsäureestern zurückgeführt.

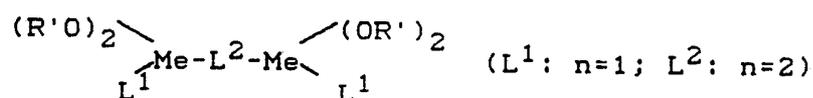
15

Es wird angenommen, daß die Umsetzungsprodukte gegebenenfalls Mischungen folgender Struktur aufweisen:



25

oder komplexe Strukturen wie



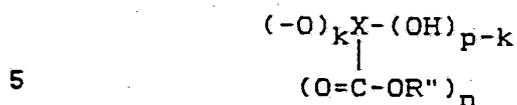
30

wobei

Me für ein Metall aus der Gruppe Ti und Zr steht,

35

L^k einen k -wertigen Liganden der Struktur



wobei

10 p, k für 1 oder 2 steht, mit $k \geq p$, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht

15 X für einen $(n+p)$ -wertigen, gegebenenfalls verzweigten gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis $(2n)$ -Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann, oder

20 einen $(n+p)$ -wertigen gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 6 Ringgliedern, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann und in dem gegebenenfalls eines der Ringglieder durch O, N, NH oder S ersetzt ist, oder

25 einen $(n+p)$ -wertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann,

30

steht, und

35

5 R" eine gegebenenfalls verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkyl-
gruppe oder eine aromatische Organylgruppe bezeich-
net.

Die als Umsetzungsprodukte erhaltenen Titan- bzw.
Zirkonkomplexverbindungen werden in Mengen von 0,1 bis
10 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf
die Menge des Polydiorganosiloxans (Komponente a)
eingesetzt.

Weiterhin wird mindestens ein Füllstoff eingesetzt, der
15 der Paste Standfestigkeit und dem Vulkanisat Festigkeit
verleiht. Geeignete Füllstoffe sind pyrogene Kieselsäure
und/oder feinteilige Kreide, sowie gegebenenfalls wei-
tere übliche Füllstoffe. Weiterhin einzusetzende Hilfs-
und Zusatzstoffe sind Haftvermittler, wie Aminoalkyl-
20 silane, Epoxysilane oder Mercaptosilane, Vernetzungs-
katalysatoren wie Metallcarboxylate, z.B. Dialkylzinn-
dicarboxylat oder Zinkoctoat, Stabilisatoren und gege-
benenfalls weitere reaktionsfähige Silane wie beis-
pielsweise Hexamethyldisilazan.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen 1K-RTV-Massen er-
folgt in üblicher Weise durch Vermischen der Bestand-
teile unter Ausschluß von Feuchtigkeit.

30

35

Beispiele

5

Beispiel 1

10 Zu 87,8 g (0,38 Mol) Tetraethyltitanat, das in einem Rundkolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Destillationsapparat (Destillationsaufsatz, Kühler und Vorlage) vorgelegt wurde, gab man langsam unter Rühren 128 g (0,77 Mol) Salicylsäureester.

15 Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur auf 80 bis 90°C erhöht und der während der Reaktion freigesetzte Ethylalkohol abdestilliert. Es wurden 161,2 g einer klaren, hellgelben Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 2

20

In einem Planetenmischer wurden 46,6 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Endgruppen, das eine Viskosität von 50 Pas besaß, mit 19,6 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen (Viskosität 0,1 Pas) und mit 20 Gew.-Teilen eines mit Stearinsäure behandelten Kreidefüllers vermischt. Danach wurden 3,5 Gew.-Teile eines Titankomplexes, hergestellt gemäß Beispiel 1 eingemischt. Durch Zugabe von 4,5 Gew.-Teilen einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure, 0,7 25 Gew.-Teilen Dibutylzinndilaurat und 3,0 Gew.-Teilen eines Silans der Formel $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5]_2$ wurde der Ansatz vervollständigt.

35

5 Zur Beurteilung des Vernetzungsverhaltens und der
Haftung wurde auf einer Glasplatte ein 4 mm dickes
Prüffell auf einer Fläche von 40 mal 60 mm aufgetragen.
Nach 48 Stunden war das Material bis zur Glasoberfläche
durchgehärtet und konnte nicht mehr ohne kohäsiven Riß
vom Untergrund abgezogen werden.

10 Zur Überprüfung der mechanischen Daten wurden 2 mm dicke
Felle ausgezogen und nach 6 tägiger Aushärtung bei 23° C
und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit nach DIN 53 504 ge-
prüft.

15 Bruchdehnung: 580 %
Zugfestigkeit: 0,83 N/mm²
E-Modul: 0,26 N/mm²

20 Beispiel 3

In einem Planetenmischer wurden 45,0 Gew.-Teile eines
Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH₃)₂OH-Endgruppen, das
eine Viskosität von 50 Pas besaß, mit 20,0 Gew.-Teilen
25 eines Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH₃)₃-Endgruppen
(Viskosität 0,1 Pas) vermischt. Danach wurden 3,0 Gew.-
Teile des Titankomplexes gemäß Beispiel 1 eingemischt.
Der Ansatz wurde durch Zugabe von 2,5 Gew.-Teilen eines
Silans der Formel CH₃Si[ON=C(CH₃)(C₂H₅)]₃, 18,5 Gew.-
30 Teile einer mit Stearinsäure behandelten Kreide, 5,5
Gew.-Teile einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure und
0,5 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat vervollständigt.

35

5 Das Vernetzungsverhalten und die Haftung wurden wie in
Beispiel 2 überprüft. Nach 24 Stunden war das Produkt
vollständig durchgehärtet und konnte nicht ohne
kohäsiven Riß vom Glas abgezogen werden.

10 Die Überprüfung der mechanischen Daten nach DIN ergab:

Bruchdehnung: 660 %

Zugfestigkeit: 1,14 N/mm²

E-Modul: 0,28 n/mm²

15 Beispiel 4

In einem Planetenmischer wurden 32,5 Gew.-Teile eines
Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH₃)₂OH-Endgruppen, das
eine Viskosität von 80 Pas besaß, mit 22,0 Gew.-Teilen
20 eines Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH₃)₃-Endgruppen
(Viskosität 0,01 Pas) und mit 32,5 Gew.-Teilen eines mit
Stearinsäure behandelten Kreidefüllers vermischt. Danach
wurden 2,0 Gew.-Teile des Titankomplexes gemäß Beispiel
1 eingemischt. Durch Einmischen von 2,5 Gew.-Teilen
25 Methyltrimethoxysilan und 5,5 Gew.-Teilen eines hydro-
philen pyrogenen Kieselsäure wurde der Ansatz vervoll-
ständigt.

30 Der Test auf Vernetzung und Glashaftung zeigte nach
48 Stunden Vernetzung und gute Haftung.

35

Folgende Daten wurden an einem 2 mm Prüffell ermittelt:

5

Bruchdehnung: 500 %

Zugfestigkeit: 1,11 N/mm²

E-Modul: 0,35 N/mm²

10

Beispiel 5

In einem Planetenmischer wurde 55,0 Gew.-Teile eines Polydimethylsioxans mit $-\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ -Endgruppen, das eine Viskosität von 50 Pas besaß, mit 29,0 Gew.-Teilen eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen (Viskosität 0,1 Pas) und 2,5 Gew.-Teilen Methyltrimethoxysilan vermischt. Danach wurden 9,5 Gew.-Teile einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure eingemischt. Zum Abschluß wurden 1,0 Gew.-Teile des Titankomplexes gemäß Beispiel 1 zugesetzt.

20

Die Paste wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, auf Vernetzung und Haftung auf Glas überprüft. Nach 24 Stunden war die Paste vollständig durchvernetzt und hatte Haftung auf Glas.

25

Es wurden wie in den Beispielen 2-4 auch hier die mechanischen Daten ermittelt:

30

Bruchdehnung: 680 %

Zugfestigkeit: 1,79 N/mm²

E-Modul: 0,33 N/mm²

35

Beispiel 6

5

Eine metallorganische Titanverbindung wurde auf ähnliche Weise wie im Beispiel 1 beschrieben aus 85,2 g (0,3 Mol) Tetraisopropyltitanat und 71 g (0,6 Mol) Milchsäure-ethylester dargestellt. Nach Entfernung des gebildeten Alkohols wurden 119 g einer klaren Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 7

15 Beispiel 5 wurde so abgeändert, daß anstelle des dort verwendeten Titankomplexes aus Beispiels 1 1,0 Gew.-Teile des Titankomplexes gemäß Beispiel 6 eingesetzt wurde.

20 Eine Überprüfung des Vernetzungsverhalten und der Haftung ergaben nach 24 Stunden eine vollständige Vernetzung des 4 mm Felles und Haftung auf Glas.

Eine Überprüfung der Daten nach DIN 53 504 ergab für ein 25 2 mm dickes Fell folgende Werte:

Bruchdehnung: 620 %

Zugfestigkeit: 1,68 N/mm²

E-Modul: 0,35 N/mm².

30

35

Patentansprüche

5

1. Bei Umgebungstemperatur unter Einfluß von Wasser bzw. Feuchtigkeit härtende Polysiloxanmassen enthaltend Umsetzungsprodukte von Alkyltitanaten bzw. -zirkonaten mit Hydroxycarbonsäureestern.

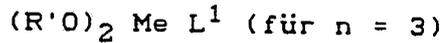
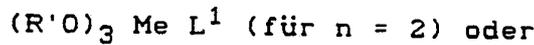
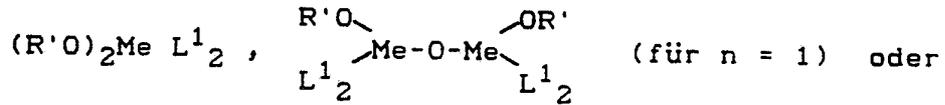
10

2. Verwendung von bei Umgebungstemperatur unter Einfluß von Wasser bzw. Feuchtigkeit härtende Polysiloxanmassen enthaltend Umsetzungsprodukte von Alkyltitanaten bzw. -zirkonaten mit Hydroxycarbonsäureestern zur Herstellung von 1K-RTV-Massen.

15

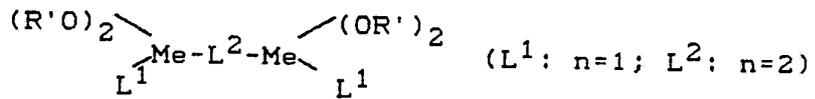
3. Komplexverbindungen der Struktur

20



25

oder komplexe Strukturen wie



30

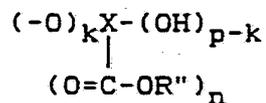
wobei

Me für ein Metall aus der Gruppe Ti und Zr steht,

35

L^k einen k-wertigen Liganden der Struktur

5



10

wobei

p, k für 1 oder 2 steht, mit $k \leq p$, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht

15

X für einen (n+p)-wertigen, gegebenenfalls verzweigten gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis (2n)-Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann, oder

20

einen (n+p)-wertigen gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 6 Ringgliedern, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann und in dem gegebenenfalls eines der Ringglieder durch O, N, NH oder S ersetzt ist, oder

25

30

35

5

einen (n+p)-wertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls seitenständig angeordnete inerte Substituenten aufweisen kann,

10

steht, und

R" eine gegebenenfalls verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe oder eine aromatische Organylgruppe bezeichnet.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08K5/09; C07C69/675; C07C69/88

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)

Int.Cl.5 C08K; C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 3 512 337 (BAYER AG) 16 October 1986 see page 8, paragraph 2; claims 1-3 cited in the application	1,2
A	US, A, 3 334 067 (D. R. WEYENBERG) 1 August 1967 see claims 1,6,7 cited in the application	1,2
A	EP, A, 0 245 948 (TORAY SILICONE COMPANY LTD.) 19 November 1987 see page 8, paragraph 2 - paragraph 3 see page 9, last-paragraph - page 10, paragraph 1	3
A	GB, A, 2 207 426 (TIOXIDE GROUP PLC) 1 February 1989 see claims 1,2,7-9	3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 July 1993 (16.07.93)	Date of mailing of the international search report 9 August 1993 (09.08.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, week 8850 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 88-358590 & JP, A, 63 270 750 (NIPPON SODA KK) 8 November 1988 see abstract ---	3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7522, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 75-36555W & JP, A, 49 094 768 (MATSUMOTO OIL & FAT CHEM) 9 September 1974 see abstract ---	3

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300912
SA 72573

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

16/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3512337	16-10-86	None	

US-A-3334067		None	

EP-A-0245948	19-11-87	JP-B- 4078658	11-12-92
		JP-A- 62240361	21-10-87
		US-A- 4742103	03-05-88

GB-A-2207426	01-02-89	DE-A- 3825243	02-02-89
		DE-A- 3825244	02-02-89
		FR-A- 2618438	27-01-89
		FR-A- 2618445	27-01-89
		GB-A, B 2207434	01-02-89
		JP-A- 1040575	10-02-89
		JP-A- 1040490	10-02-89
		US-A- 4874806	17-10-89
		US-A- 5076847	31-12-91

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08K5/09; C07C69/675; C07C69/88		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08K ; C07C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE,A,3 512 337 (BAYER AG) 16. Oktober 1986 siehe Seite 8, Absatz 2; Ansprüche 1-3 in der Anmeldung erwähnt ---	1,2
A	US,A,3 334 067 (D. R. WEYENBERG) 1. August 1967 siehe Ansprüche 1,6,7 in der Anmeldung erwähnt ---	1,2
A	EP,A,0 245 948 (TORAY SILICONE COMPANY, LTD.) 19. November 1987 siehe Seite 8, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Absatz 1 ---	3
	-/--	
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. JULI 1993		09.08.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		KANETAKIS I.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,2 207 426 (TIOXIDE GROUP PLC) 1. Februar 1989 siehe Ansprüche 1,2,7-9 ---	3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8850, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 88-358590 & JP,A,63 270 750 (NIPPON SODA KK) 8. November 1988 siehe Zusammenfassung ---	3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7522, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 75-36555W & JP,A,49 094 768 (MATSUMOTO OIL & FAT CHEM) 9. September 1974 siehe Zusammenfassung -----	3

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300912
 SA 72573

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3512337	16-10-86	Keine	
US-A-3334067		Keine	
EP-A-0245948	19-11-87	JP-B- 4078658	11-12-92
		JP-A- 62240361	21-10-87
		US-A- 4742103	03-05-88
GB-A-2207426	01-02-89	DE-A- 3825243	02-02-89
		DE-A- 3825244	02-02-89
		FR-A- 2618438	27-01-89
		FR-A- 2618445	27-01-89
		GB-A, B 2207434	01-02-89
		JP-A- 1040575	10-02-89
		JP-A- 1040490	10-02-89
		US-A- 4874806	17-10-89
		US-A- 5076847	31-12-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82