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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
08. Februar 2018 (08.02.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/024334 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 1/22 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
B01D 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/068650

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. August 2016 (04.08.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: **BECKER, Nils**; Lindacher Str. 32a, 84489 Burghausen (DE). **BECHER, Dominik**; Wackerstr. 71, 84489 Burghausen (DE). **FUERST, Josef**; Angelmannstr. 8, 84561 Mehring (DE). **SCHUSTER, Johann**; Schillerstr. 2, 84547 Emmerting (DE).

(74) Anwalt: **FRITZ, Helmut** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2018/024334 A1

(54) Title: VOLATILIZATION OF HIGHLY VISCOUS SILICONE FLUIDS IN THE SHORT PATH EVAPORATOR

(54) Bezeichnung: ENTFLÜCHTIGUNG VON HOCHVISKOSEN SILICONFLÜSSIGKEITEN IM KURZWEGVERDAMPFER

(57) Abstract: The object of the invention is a method for removing volatile constituents from highly viscous silicone polymers or silicone compositions in a short path evaporator.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus hochviskosen Siliconpolymeren oder Siliconzusammensetzungen in einem Kurzwegverdampfer.

Entflüchtigung von hochviskosen Siliconflüssigkeiten im Kurzwegverdampfer

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus hochviskosen Siliconflüssigkeiten in einem Kurzwegverdampfer.

Siliconhersteller stellen vernetzbare Polymerzusammensetzungen her, beispielsweise bei Raumtemperatur mit Feuchtigkeit vernetzende Siliconzusammensetzungen (RTV). Diese bestehen im Wesentlichen aus einem oder mehreren Polydimethylsiloxan, Füllstoffen und anderen Additiven. Beim Compoundierungsprozess selbst entstehen unerwünschte Nebenprodukte, wie niedermolekulare, cyclische, lineare sowie verzweigten Siloxane. Diese finden sich als flüchtige Komponente im späteren vulkanisierten Endprodukt des Verarbeiters wieder. Aufgrund stetig steigender Qualitätsanforderungen, nicht zuletzt im Health- und Babycare-Segment, regelt u.a. eine BfR-Norm den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Endprodukt (<=0,5 % nach 4h tempern bei 200°C). Zur Einhaltung des Grenzwertes ist in der Praxis zumeist ein Ausheizschritt des vulkanisierten Endproduktes notwendig. Dieser stellt einen zusätzlichen zeit- und kostenrelevanten Prozessschritt beim Verarbeiter dar.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus hochviskosen Siliconpolymeren oder Siliconzusammensetzungen in einem Kurzwegverdampfer.

Im vorliegenden Verfahren werden die hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen bereits vor der Vernetzung von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Entfernung

von flüchtigen Bestandteilen aus den noch nicht vulkanisierten Siliconpolymeren oder Siliconzusammensetzungen ist wesentlich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher und führt zu vulkanisierten Endprodukten mit sehr geringem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Der Ausheizschritt des vulkanisierten Endproduktes kann entfallen.

Der Kurzwegverdampfer ist beispielsweise beschrieben in DE1444326A. Er umfasst einen vertikal angeordneten Zylinder mit einem Heizmantel, der die Innenwand des Zylinders beheizt, einen Rotor und einen innenliegenden Kondensator. Auf der Rotortrageeinrichtung sind Wischer- und Förderelemente angebracht.

Die Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen werden durch eine Zuführung am Kopf des Zylinders an der Innenwand eingespeist. Die Wischer- und Förderelemente der Rotortrageinrichtung bewirken eine dünnschichtige Verteilung der Siliconpoymere oder Siliconzusammensetzung auf der beheizten Innenwand. Dabei verdampfen flüchtige Bestandteile. Durch die schneckenförmig gestalteten Förderelemente kommt es zu einer Zwangsförderung in Richtung der am Boden des Apparates liegenden Austragseinrichtung. Der Rotor wird üblicherweise in einem Drehzahlbereich von 0,1 - 100 rpm; bevorzugt 0,3 - 30 rpm; besonders bevorzugt 1 - 26 rpm betrieben.

Ein Teil der flüchtigen Bestandteile wird an einem innen im Zylinder liegenden Kondensator kondensiert. Der nichtverdampfte Anteil der Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzung erreicht den unteren Bereich des Kurzwegverdampfers und verlässt diesen über den Produktaustritt. Die nicht kondensierten flüchtigen Bestandteile und gegebenenfalls Gase gelangen durch den

Vakuumstutzen und gegebenenfalls über eine Kühlfalle in das Vakuumsystem.

Die Viskosität der hochviskosen Siliconpolymere beträgt vorzugsweise 1000 bis 20000 Pa*s, besonders bevorzugt 5000 bis 12000 Pa*s. Die Viskosität der hochviskosen Siliconzusammensetzungen beträgt vorzugsweise 100 bis 20000 Pa*s, besonders bevorzugt 400 bis 12000 Pa*s, jeweils gemessen bei 25 °C und Scherfaktor D=1.

Die hochviskosen Siliconzusammensetzungen enthalten vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% Siliconpolymer.

Das Siliconpolymer enthält beispielsweise keine funktionellen Gruppen, wie bei Siliconölen oder ist beispielsweise kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Grundpolymer wie für RTV-1- oder RTV-2 Massen oder ist beispielsweise ungesättigte Alkylgruppen aufweisendes Grundpolymer beispielsweise für LSR- oder HTV-Massen, Si-H funktionelles, Si-Vinyl, phenylhaltiges oder flourhaltiges Grundpolymer. Es kann eine Art von Siliconpolymer oder ein Gemisch aus mindestens zwei Arten von Siliconpolymeren eingesetzt werden.

Hochviskose Siliconzusammensetzungen sind beispielsweise RTV-1-, RTV-2- oder LSR-Massen.

Neben Siliconpolymer enthalten die hochviskosen Siliconzusammensetzungen vorzugsweise Füllstoffe. Als Füllstoffe bevorzugt sind Kieselsäuren, insbesondere durch Fällung oder pyrogen hergestellte Kieselsäuren.

Vorzugsweise weisen die Kieselsäuren eine spezifische BET-Oberfläche von 30 bis 500 m^2/g, bevorzugt 100 bis 300 m^2/g, auf. Die BET-Oberfläche wird nach bekannten Verfahren gemessen, in einer bevorzugten Ausführung wird die spezifische Oberfläche als BET-Oberfläche mittels Stickstoff BET-N_2 bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs gemessen, bevorzugt gemäß Deutscher Industrie Norm DIN 66131 und DIN 66132.

Die hochviskosen Siliconzusammensetzungen können weitere Füllstoffe entweder zusätzlich zu Kieselsäuren oder anstatt Kieselsäuren enthalten. Beispiele für weitere Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m^2/g, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Talkum, Kaolin, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; und verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m^2/g, wie Ruße, beispielsweise Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen.
Bei Einsatz abrasiver Füllstoffe sind insbesondere die auf der Rotortrageeinrichtung angebrachten Wischer- und Förderelemente in gepanzerter Ausführung vorzusehen.

Die hochviskosen Siliconzusammensetzungen enthalten vorzugsweise pro 100 Gewichtsteile Organopolysiloxan 10 bis 200 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 30 bis 150 Gewichtsteile, insbesondere 50 bis 120 Gewichtsteile Füllstoff.

Die hochviskosen Siliconzusammensetzungen können zusätzlich zu Siliconpolymer und Füllstoff weitere Stoffe enthalten. Bevorzugte Beispiele für weitere Stoffe sind Weichmacher, Katalysatoren, Fungizide, Haftvermittler, Rheologieadditive und Pigmente und deren Mischungen.

Die flüchtigen Bestandteile sind vorzugsweise niedermolekulare cyclische Siloxane, wie D3 bis D30, insbesondere D4 bis D18, lineare Siloxane mit 2 bis 30 Siliciumatomen, insbesondere 3 bis 18 Siliciumatomen und Spuren an Wasser.

Die hochviskosen Siliconzusammensetzungen sind vernetzende Siliconzusammensetzungen (RTV) oder Flüssigsilicone (LSR), die additions-, kondensations- oder peroxidischvernetzend sein können.

Der Absolutdruck im Kurzwegverdampfer beträgt im Verfahren vorzugsweise 0,01 Pa bis 500 Pa, besonders bevorzugt 0,2 Pa bis 10 Pa, insbesondere 0,5 Pa bis 5 Pa.

Die Temperatur der hochviskosen Siliconzusammensetzungen im Kurzwegverdampfer (Betriebstemperatur), vorzugsweise gemessen an der Innenwand des Zylinders, beträgt im Verfahren vorzugsweise 150°C bis 240°C, besonders bevorzugt 180°C bis 230°C, insbesondere 200°C bis 220°C.

Vorzugsweise werden die hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen vor der Einspeisung in den Kurzwegverdampfer erhitzt. Vorzugsweise werden die hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen mit Hilfe eines Dynamikmischers über Eintrag von Scherenergie erhitzt. Vorzugsweise werden die hochviskosen Siliconpolymere oder

Siliconzusammensetzungen durch das Erhitzen auf Betriebstemperatur gebracht. Vorzugsweise erfolgt eine Entgasung der Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen vor Eintritt in den Kurzwegverdampfer, besonders bevorzugt mit Hilfe einer Flashbox.

Die Beschickung des Kurzwegverdampfers erfolgt vorzugsweise aus Gebinden, bevorzugt aufgegeben über Trichter mit angeschlossener Verdrängerpumpe, insbesondere aus Fässern mit Pumpen, insbesondere Schöpfkolbenpumpen. Besonders bevorzugt erfolgt die Beschickung direkt aus dem vorgeschalteten Herstellungsprozess der Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzung.

Vorzugsweise werden die von flüchtigen Bestandteilen befreiten hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen aus dem Kurzwegverdampfer über einen konischen Austrag mit Hilfe einer standgeregelten Verdrängerpumpe ausgetragen, insbesondere mit Hilfe von Zahnradpumpen.

Vorzugsweise werden die aus dem Kurzwegverdampfer ausgetragenen hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen mit Hilfe eines dynamischen oder statischen Wärmetauschers auf Raumtemperatur abgekühlt, insbesondere mit Hilfe eines statischen Wärmetauschers.

Vorzugsweise werden die von flüchtigen Bestandteilen befreiten hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen in Lagergebinde, vorzugsweise mobile Lagergebinde, wie Fässer abgefüllt. Besonders bevorzugt werden die von flüchtigen Bestandteilen befreiten hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen direkt weiterverarbeitet.

Vorzugsweise erfolgt der Austrag der am innen liegenden Kondensator auskondensierten flüchtigen Bestandteile über einen freien Überlauf mit Vakuumsperre.

Die Viskositätsangaben der Organopolysiloxane und der hochviskosen Siliconzusammensetzungen beruhen vorzugsweise auf der Messung nach DIN 54458 mit Hilfe des Amplitudensweeps. Gemessen wird über Platte-Platte mit einem Kegel mit 25mm Durchmesser und 0,5 mm Abstand bei einer Kreisfrequenz von 10Hz. Angegeben sind die Viskositäten $\eta^*(\gamma=100\%)$: entspricht dem komplexen Viskositätswert [mPa*s] bei einer Deformation von 100% gemäß DIN 54458.

Die Viskositätsangaben der Siliconöle und Siliconpolymere beruhen vorzugweise auf der Messung nach DIN 53019/DIN EN ISO 3219.

Die Summe aller Bestandteile der hochviskosen Siliconzusammensetzungen ergeben 100 Gew.-%.

Beispiele

Beispiel 1 Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus einem Siliconpolymer

Beschrieben wird die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen (Summenparameter D4-D18) aus einem Siliconpolymer (Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen) mit einer Viskosität von 10.000 Pas.
Durch Behandlung mittels Kurzwegverdampfer ist eine Reduzierung von flüchtigen Bestandteilen (Summenparameter D4-D18) von 1,3 auf 0,3% möglich. Es wird ein BfR-Wert von 0,32 in dem entflüchtigten Siliconpolymer erreicht.

Das Siliconpolymer kommt direkt aus der produzierenden Anlage (Polymerreaktor in dem die Polykondensation stattfindet) und wird dem Kurzwegverdampfer über eine Zahnradpumpe zugeführt. Hierbei passiert das Siliconpolymer einen Rotor-Stator-Dynamikmischer, der durch Eintrag von Scherenergie das Siliconpolymer auf die zur Entflüchtigung notwendige Temperatur von ca. 210°C aufheizt.

Das Siliconpolymer tritt am Kopf des Kurzwegverdampfers ein. Dieser wird bei ca. 207°C und einem Absolutdruck von 3 Pa betrieben. Die Rotortrageinrichtung des Kurzwegverdampfers dreht sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 min^{-1}. Die Wischer- und Förderelemente der Rotortrageinrichtung bewirken eine dünnschichtige Verteilung des Siliconpolymers auf der beheizten Innenwand. Dabei verdampfen flüchtige Bestandteile. Durch die schneckenförmig gestalteten Förderelemente kommt es zu einer Zwangsförderung in Richtung der am Boden des Apparates liegenden Austragseinrichtung.

Flüchtige, kondensierbare Bestandteile werden am innenliegenden Kondensator auskondensiert und verlassen den Apparat über einen freien Überlauf mit Vakuumsperre.

Der Austrag des entflüchtigten Siliconpolymers erfolgt mit Hilfe einer standgeregelten Zahnradpumpe am konischen Boden des Kurzwegverdampfers. Vor der Abfüllung in Fässer wird das Siliconpolymer mit Hilfe eines statischen Plattenwärmetauschers auf ca. 80°C abgekühlt.

Beispiel 2 Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus einer Siliconzusammensetzung

Beschrieben wird die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen (Summenparameter D4-D18) aus einer Siliconzusammensetzung (Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen und ca. 40 wt.-% Hilfsstoff Kieselsäure) mit einer Viskosität von >1.000 Pas.

Durch Behandlung mittels Kurzwegverdampfer ist eine Reduzierung von flüchtigen Bestandteilen (Summenparameter D4-D18) um 80% möglich. Es wird ein BfR-Wert von 0,259 in der entflüchtigten Siliconzusammensetzung erreicht (gegenüber einem BfR-Wert von 0,966 in der nicht entflüchtigten Siliconzusammensetzung).
Die Siliconzusammensetzung wird in Fässern angeliefert und mit Hilfe von Schöpfkolbenpumpen dem Kurzwegverdampfer zugeführt. Hierbei passiert die Siliconzusammensetzung einen Rotor-Stator-Dynamikmischer, der durch Eintrag von Scherenergie die Siliconzusammensetzung auf die zur Entflüchtigung notwendige Temperatur von ca. 210°C aufheizt.
Die Siliconzusammensetzung tritt am Kopf des Kurzwegverdampfers ein. Dieser wird bei ca. 207°C und einem Absolutdruck von 3 Pa betrieben. Die Rotortrageinrichtung des Kurzwegverdampfers dreht sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 23 min^{-1}. Die Wischer- und Förderelemente der Rotortrageinrichtung bewirken eine dünnschichtige Verteilung der Siliconzusammensetzung auf der beheizten Innenwand. Dabei verdampfen flüchtige Bestandteile. Durch die schneckenförmig gestalteten Förderelemente kommt es zu einer Zwangsförderung in Richtung der am Boden des Apparates liegenden Austragseinrichtung. Flüchtige, kondensierbare Bestandteile werden am innenliegenden Kondensator auskondensiert und verlassen den Apparat über einen freien Überlauf mit Vakuumsperre.
Der Austrag der entflüchtigten Siliconzusammensetzung erfolgt mit Hilfe einer standgeregelten Zahnradpumpe am konischen Boden des Kurzwegverdampfers. Vor der Abfüllung in Fässer wird die Siliconzusammensetzung mit Hilfe eines statischen Plattenwärmetauschers auf Raumtemperatur abgekühlt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus hochviskosen Siliconpolymeren oder Siliconzusammensetzungen in einem Kurzwegverdampfer.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Viskosität der Siliconpolymeren 1000 bis 20000 Pa*s oder die Viskosität der Siliconzusammensetzungen 100 bis 20000 Pa*s beträgt, jeweils gemessen bei 25 °C und Scherfaktor D=1.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem das Siliconpolymer ausgewählt wird aus keine funktionellen Gruppen enthaltenden Siliconpolymeren, kondensationsfähige Endgruppen aufweisenden Grundpolymeren und ungesättigte Alkylgruppen aufweisenden Grundpolymeren sowie Si-H, Si-Vinyl, phenylhaltigen oder flourhaltigen Grundpolymeren.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Siliconzusammensetzungen ausgewählt werden aus RTV-1-, RTV-2- und LSR-Massen.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die hochviskosen Siliconzusammensetzungen mindestens 40 Gew.-% Organopolysiloxan enthalten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die hochviskosen Siliconzusammensetzungen Füllstoffe enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem der Absolutdruck im Kurzwegverdampfer 0,01 Pa bis 500 Pa beträgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur der hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen im Kurzwegverdampfer 150°C bis 240°C beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die hochviskosen Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen vor der Einspeisung in den Kurzwegverdampfer erhitzt werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Siliconpolymere oder Siliconzusammensetzungen vor Eintritt in den Kurzwegverdampfer entgast werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/068650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D1/22 B01D5/00 C08L83/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 015723 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [US]) 21 February 2013 (2013-02-21) Abs.1,12,18,37,38, Tabelle 5	1-10
X	WO 2010/003770 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; KLAPDOHR SIMONE [DE]; WALTHER BURKHARD [D) 14 January 2010 (2010-01-14) Seite 3 Zeile 9-10, Seite 4 Zeile 2-13, Seite 6 Zeile 31	1-10
X	DE 950 397 C (BERGWERKSVERBAND GMBH) 11 October 1956 (1956-10-11) figure 1	1,2,7-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 February 2017	24/02/2017

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, Fax: (+31-70) 340-3016	Weber, Christian

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/068650

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/038736 A1 (MORIOKA JUNICHI [JP] ET AL) 5 February 2015 (2015-02-05) figure 1	1,2,7-10
X	US 3 054 444 A (ROBBINS FRANK E) 18 September 1962 (1962-09-18) figure 1	1,2,7-10
A	DE 102 27 590 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 14 November 2002 (2002-11-14) paragraph [0053]	1-10
A	EP 2 206 737 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 14 July 2010 (2010-07-14) paragraphs [0018], [0032]	1-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/068650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012015723 A1	21-02-2013	CN 102952402 A	06-03-2013
		DE 102012015723 A1	21-02-2013
		FR 2979109 A1	22-02-2013
		JP 5992755 B2	14-09-2016
		JP 2013040334 A	28-02-2013
		KR 20130020952 A	04-03-2013
		TW 201321486 A	01-06-2013
		US 2013045292 A1	21-02-2013
WO 2010003770 A1	14-01-2010	EP 2300149 A1	30-03-2011
		ES 2398341 T3	15-03-2013
		US 2011132551 A1	09-06-2011
		WO 2010003770 A1	14-01-2010
DE 950397 C	11-10-1956	NONE	
US 2015038736 A1	05-02-2015	CN 104168972 A	26-11-2014
		JP 6064901 B2	25-01-2017
		JP WO2013136874 A1	03-08-2015
		KR 20140119113 A	08-10-2014
		US 2015038736 A1	05-02-2015
		WO 2013136874 A1	19-09-2013
US 3054444 A	18-09-1962	NONE	
DE 10227590 A1	14-11-2002	NONE	
EP 2206737 A1	14-07-2010	CN 101747515 A	23-06-2010
		DE 102008054536 A1	17-06-2010
		EP 2206737 A1	14-07-2010
		JP 5258740 B2	07-08-2013
		JP 2010138397 A	24-06-2010
		KR 20100067631 A	21-06-2010
		US 2010152327 A1	17-06-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/068650

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D1/22 B01D5/00 C08L83/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C08L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 015723 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [US]) 21. Februar 2013 (2013-02-21) Abs.1,12,18,37,38, Tabelle 5	1-10
X	WO 2010/003770 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; KLAPDOHR SIMONE [DE]; WALTHER BURKHARD [D) 14. Januar 2010 (2010-01-14) Seite 3 Zeile 9-10, Seite 4 Zeile 2-13, Seite 6 Zeile 31	1-10
X	DE 950 397 C (BERGWERKSVERBAND GMBH) 11. Oktober 1956 (1956-10-11) Abbildung 1	1,2,7-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Februar 2017	24/02/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Weber, Christian

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2015/038736 A1 (MORIOKA JUNICHI [JP] ET AL) 5. Februar 2015 (2015-02-05) Abbildung 1	1,2,7-10
X	US 3 054 444 A (ROBBINS FRANK E) 18. September 1962 (1962-09-18) Abbildung 1	1,2,7-10
A	DE 102 27 590 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 14. November 2002 (2002-11-14) Absatz [0053]	1-10
A	EP 2 206 737 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 14. Juli 2010 (2010-07-14) Absätze [0018], [0032]	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/068650

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012015723 A1	21-02-2013	CN 102952402 A	06-03-2013
		DE 102012015723 A1	21-02-2013
		FR 2979109 A1	22-02-2013
		JP 5992755 B2	14-09-2016
		JP 2013040334 A	28-02-2013
		KR 20130020952 A	04-03-2013
		TW 201321486 A	01-06-2013
		US 2013045292 A1	21-02-2013
WO 2010003770 A1	14-01-2010	EP 2300149 A1	30-03-2011
		ES 2398341 T3	15-03-2013
		US 2011132551 A1	09-06-2011
		WO 2010003770 A1	14-01-2010
DE 950397 C	11-10-1956	KEINE	
US 2015038736 A1	05-02-2015	CN 104168972 A	26-11-2014
		JP 6064901 B2	25-01-2017
		JP WO2013136874 A1	03-08-2015
		KR 20140119113 A	08-10-2014
		US 2015038736 A1	05-02-2015
		WO 2013136874 A1	19-09-2013
US 3054444 A	18-09-1962	KEINE	
DE 10227590 A1	14-11-2002	KEINE	
EP 2206737 A1	14-07-2010	CN 101747515 A	23-06-2010
		DE 102008054536 A1	17-06-2010
		EP 2206737 A1	14-07-2010
		JP 5258740 B2	07-08-2013
		JP 2010138397 A	24-06-2010
		KR 20100067631 A	21-06-2010
		US 2010152327 A1	17-06-2010