

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08K 5/521, C08G 77/18, 77/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32551
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05777		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1998 (10.09.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 57 308.8 22. Dezember 1997 (22.12.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DORSCH, Norman [DE/DE]; Fuchshausen 148, D-84489 Burghausen (DE). HEINRICH, Rudolf [DE/DE]; Roseggerstrasse 9, D-84547 Emmerting (DE). SOMMER, Oswin [DE/DE]; Karl-Gros-Strasse 29, D-84489 Burghausen (DE). OBERNEDER, Stefan [DE/DE]; Herderstrasse 4, D-84489 Burghausen (DE). HECHTL, Wolfgang [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 53, D-84489 Burghausen (DE).			
(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).			
(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE MATERIALS WHICH CAN BE CROSS-LINKED BY CLEAVING ALCOHOLS INTO ELASTOMERS			
(54) Bezeichnung: UNTER ABSPALTUNG VON ALKOHOLEN ZU ELASTOMEREN VERNETZBARE ORGANOPOLYSILOXAN-MASSEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing organopolysiloxane terminated with alkoxy groups, wherein A) organopolysiloxane terminated with HO is reacted with B) alkoxy silane having at least three alkoxy groups and/or whose partial hydrolysate is made to react in the presence of C) acid phosphoric acid ester of general formula (I): $(HO)_aOP(-O-[(CR^1_2)_b-O]_c[(CR^2_2)_d]_e-L-M)_{(3-a)}$, wherein a = 1 or 2; R¹ and R² = a hydrogen, methyl or hydroxyl radical; b and d = 2 or 3; c = integral values from 2 to 15; e = 0 or 1; L = a radical from the group -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-, -NR⁴CO- and -CO-; R³ and R⁴ = a hydrogen or a C₁-C₁₀-alkyl radical and M = a monovalent, optionally a hydroxyl, fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₁₀-alkoxylalkyl or cyano group substituted C₁- to C₂₀-hydrocarbon radical, provided that the radicals R¹ and R² can only be at one given time a hydroxyl radical in each hydrocarbon atom. The invention further relates to RTV-1-alkoxy masses comprising the reaction product containing organopolysiloxane terminated with alkoxy groups as the essential constituent.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Alkoxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem (A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit (B) Alkoxy silan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate, in Gegenwart von (C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I): $(HO)_aOP(-O-[(CR^1_2)_b-O]_c[(CR^2_2)_d]_e-L-M)_{(3-a)}$, umgesetzt wird, in der a die Werte 1 oder 2, R¹ und R² einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest, b und d die Werte 2 oder 3, c ganzzahlige Werte von 2 bis 15, e die Werte 0 oder 1, L einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-, -NR⁴CO- und -CO-, R³ und R⁴ einen Wasserstoff- oder C₁-C₁₀-Alkylrest und M einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Reste R¹ und R² an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können sowie RTV-1-Alkoxymassen, welche das Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Alkoxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

**Unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren vernetzbare
Organopolysiloxanmassen**

5 Die Erfindung betrifft die Herstellung von mit Alkoxygruppen terminiertem Organopolysiloxan und den Einsatz dieses Organopolysiloxans als Bestandteil von RTV-1-Alkoxymassen.

Der Begriff Organopolysiloxane soll im Rahmen der vorliegenden 10 Erfindung dimere, oligomere und polymere Siloxane umfassen.

Organopolysiloxanmassen, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähig sind und unter Zutritt von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen, sog.

15 RTV-1-Alkoxymassen, sind bereits seit langem bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, und als weiteren Bestandteilen Vernetzer mit mindestens drei hydrolysierbaren Gruppen, Katalysator und gegebenenfalls Additiven. Der Vorteil dieser
20 RTV-1-Alkoxyssysteme ist, daß sie beim Vernetzungsvorgang geruchlose, neutrale, umweltverträgliche Alkohole als Spaltprodukte freisetzen.

25 Mit Alkoxygruppen terminiertes Organopolysiloxan wird durch Umsetzungen von HO-terminiertem Organopolysiloxan mit Alkoxy-silanen hergestellt. Dies ist beispielsweise in der US-A-4,942,211 beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Umsetzung bei Raumtemperatur einige Stunden benötigt. Bei erhöhter Temperatur wird zwar die Reaktionszeit verkürzt, ist aber noch so lange, daß gewartet werden muß, bis mit dem gebildeten mit Alkoxygruppen terminierten Organopolysiloxan und weiteren Bestandteilen RTV-1-Alkoxymassen hergestellt werden können.

35 Die Beschleunigung der Umsetzungen von HO-terminiertem Organopolysiloxan mit Alkoxy-silanen durch verschiedene Katalysatoren ist bekannt. Beispielsweise wird in EP-A-763 557 die Umsetzung in Anwesenheit von sauren Dialkylphosphorsäureestern

- 2 -

durchgeführt. Die Dialkylphosphorsäureester müssen nach der Umsetzung durch Basen desaktiviert werden, da ansonsten die mit Alkoxygruppen terminierten Organopolysiloxane depolymerisiert werden und deren Vernetzungsfähigkeit verloren geht.

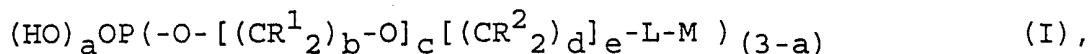
5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit Alkoxygruppen terminiertes Organopolysiloxan für RTV-1-Alkoxytmassen auf möglichst einfache Weise herzustellen.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Alkoxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem

- (A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit
- (B) Alkoxsilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist
- 15 und/oder dessen Teilhydrolysate, in Gegenwart von
- (C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)



20 umgesetzt wird, in der

a die Werte 1 oder 2,

R¹ und R² einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,

b und d die Werte 2 oder 3,

c ganzzahlige Werte von 2 bis 15,

25 e die Werte 0 oder 1

L einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-, -NR⁴CO- und -CO-,

R³ und R⁴ einen Wasserstoff- oder C₁-C₁₀-Alkylrest und

M einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-,

30 Chlor-, Brom-, C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Reste R¹ und R² an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

35

Das Verfahren läuft bereits bei Raumtemperatur mit extrem hoher Reaktionsgeschwindigkeit selektiv ab, so daß unmittelbar nach Vermischen der Komponenten (A), (B) und (C) das gebildete

- 3 -

Alkoxygruppen terminierte Organopolysiloxan, gegebenenfalls nach Zumischung weiterer Bestandteile als RTV-1-Alkoxymasse eingesetzt werden kann. Auf eine Kontrolle, ob die Umsetzung vollständig abgelaufen ist, kann verzichtet werden.

5

Ein weiterer Vorteil bei diesem Verfahren ist darin zu sehen, daß dabei keine Nebenreaktionen ablaufen und beispielsweise an linearem Organopolysiloxan die Bildung von T- und Q-Einheiten nicht beobachtet wurde.

10

Die sauren Phosphorsäureester (C) müssen nach der Umsetzung nicht unmittelbar anschließend desaktiviert werden.

15 Vorzugsweise bedeutet c ganzzahlige Werte von 2 bis 10, insbesondere 2, 3, 4 oder 5.

Vorzugsweise bedeutet L einen Rest -O-.

20 Vorzugsweise bedeutet M einen gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkoxyalkylgruppen substituierten C_1 - bis C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen unsubstituierten C_5-C_{18} -Kohlenwasserstoffrest.

Vorzugsweise bedeuten R^1 und R^2 einen Wasserstoffrest.

Vorzugsweise bedeuten b und d die Werte 2.

25 Als HO-terminiertes Organopolysiloxan (A) werden vorzugsweise lineare α,ω -Dihydroxypoly(diorganosiloxane) der allgemeinen Formel (II)



30 eingesetzt, worin

R einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom- C_1-C_4 -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffreste bedeutet und

35 m solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

- 4 -

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind lineare und cyclische gesättigte und ungesättigte Alkylreste, wie der Methylrest, Arylreste, wie der Phenylrest, Alkarylreste, wie Tolylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest.

5

Bevorzugt als Rest R sind unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

10 Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 100 bis 700000 mPa.s, insbesondere von 20000 bis 350000 mPa.s, jeweils gemessen bei 23° C.

15 Die Alkoxy silane (B) weisen vorzugsweise die allgemeinen Formel (III)



auf, worin

20 R^5 und R^6 einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte C_1 - C_{13} -Kohlenwasserstoffreste und μ die Werte 0 oder 1 bedeuten.

25 Die Teilhydrolysate von Alkoxy silan (B) sind durch Hydrolyse und Kondensation von insbesondere 2 bis 4 Alkoxy silanen entstanden. Teilhydrolysate (B) sind beispielsweise Hexamethoxydisiloxan und Hexaethoxydisiloxan.

30 Vorzugsweise bedeuten R^5 und R^6 jeweils unsubstituierte C_1 - C_6 -Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Propylreste.

35 Die sauren Phosphorsäureester (C) der allgemeinen Formel (I) stabilisieren die aus dem Alkoxygruppen terminierten Organopolysiloxan hergestellten RTV-1-Alkoxy massen bei der Lagerung. Insbesondere bleiben die Hautbildungszeiten der

- 5 -

RTV-1-Alkoxymassen nahezu konstant stabil und eine Verfärbung wird unterbunden.

In den allgemeinen Formeln (I) bis (III) sind alle Reste R, R¹ 5 bis R⁶ sowie alle Indizes a, b, c, d, e, m und μ unabhängig voneinander gleich oder verschieden.

In allen Formeln gilt die Vierwertigkeit des Siliciumatoms. Beispielsweise ist n + o höchstens 4.

10 Die sauren Phosphorsäureester (C) werden bezogen auf 500 Gewichtsteile der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) zu 0,1 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere zu 2 bis 20 Gewichtsteilen zugesetzt.

15 Die Zugabe der Alkoxysilane (B) zu den HO-terminierten Organopolysiloxanen (A) erfolgt bevorzugt in einem Überschuß was die stöchiometrischen Verhältnisse betrifft. Um die Reaktion der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) mit Alkoxysilane (B) 20 möglichst vollständig ablaufen zu lassen, können bevorzugt 10 bis 60 Gewichtsteile, insbesondere zu 20 bis 50 Gewichtsteile der Alkoxysilane (B) pro 500 Gewichtsteile der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) eingesetzt werden. Der während der Reaktion nicht abreagierte Überschuß an Alkoxysilanen (B) ist in 25 dem mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan und den RTV-1-Alkoxymassen nicht von Nachteil und kann deshalb im Reaktionsprodukt verbleiben. Ein Überschuß an Alkoxysilanen (B) wirkt als Vernetzerkomponente in den RTV-1-Alkoxymassen.

30 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von +20 bis +50° C, insbesondere bei Raumtemperatur. Die Reaktionszeit beträgt abhängig vom eingesetzten Alkoxysilanen (B) 1 bis 10 Minuten.

35 Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung richtet sich zum einen nach der Reaktivität des verwendeten Alkoxysilans (B), zum anderen nach dem sauren Phosphorsäureester (C).

- 6 -

Die besonders bevorzugte Umsetzungsdauer beträgt bei Raumtemperatur 2-5 min, was gerade für die Herstellung von RTV-1 Massen im Eintopfverfahren vom Vorteil ist.

5 Die Erfindung betrifft auch RTV-1-Alkoxymassen, welche das nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Alkoxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen.

10 Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die RTV-1-Alkoxymassen weitere an sich bekannte Komponenten enthalten.

15 Weitere Stoffe, die vorzugsweise bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen mitverwendet werden können, sind Bis(trialkoxysilyl) C_1-C_{12} -alkane, bei denen die Alkoxyreste die Bedeutungen von OR⁶ aufweisen, beispielsweise Bis(triethoxysilyl)ethan.

20 Desgleichen können bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen verwendet werden Kondensationskatalysatoren, verstärkende Füllstoffe, nichtverstärkende Füllstoffe, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Riechstoffe, Weichmacher, wie bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Phosphorsäureester, Fungicide, harzartige Organopolysiloxane, einschließlich solcher aus (CH₃)₃SiO_{1/2}- und SiO_{4/2}- Einheiten, rein-organische Harze, wie Homo- oder Mischpolymerisate des Acrylnitrils, Styrols, Vinylchlorids oder Propylens, wobei solche rein-organischen Harze, insbesondere Mischpolymerisate aus Styrol und n-Butylacrylat, bereits in Gegenwart von in den endständigen Einheiten je eine Si gebundene Hydroxylgruppe aufweisendem Diorganopolysiloxan durch Polymerisation der genannten Monomeren mittels freier Radikale erzeugt worden sein können, Korrosionsinhibitoren, Polyglycole, die verestert und/oder verethert sein können, Oxydationsinhibitoren, Hitzestabilisatoren, Lösungsmittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und

- 7 -

Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit SiC-gebundenen Mercaptoalkylresten, sowie zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid. Desgleichen können Haftvermittler, vorzugsweise amino-alkylfunktionelle Silane wie 5 γ -Aminopropyltriethoxysilan, zugegeben werden.

Kondensationskatalysatoren werden vorzugsweise eingesetzt. Es können die RTV-1-Alkoxymassen erfindungsgemäß beliebige Kondensationskatalysatoren enthalten, die auch bisher in unter 10 Ausschluß von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzenden Massen hergestellt worden sind, vorliegen konnten.

Beispiele für solche Kondensationskatalysatoren sind organische Verbindungen von Zinn, Zink, Zirkonium, Titan und Aluminium. Bevorzugt unter diesen Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinn diacetat, Di-n-butylzinn dilaurat und Umsetzungsprodukte von je Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder dessen Oligomer mit Diorganozinndiacylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome durch Sauerstoffatome der Gruppierung $\equiv \text{SiOSn} \equiv$ bzw. 25 durch SnC-gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind.

Vorzugsweise enthalten die RTV-1-Alkoxymassen Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also 30 Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- 35 und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte

Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern.

5 Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder mit Stearinsäure oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt
10 werden.

Bei alleiniger Verwendung von verstärkender Kieselsäure als Füllstoff können transparente RTV-1-Alkoxymassen hergestellt werden.

15 Für die Vernetzung der RTV-1-Alkoxymassen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei -5° bis 10° C oder bei 30° bis 50° C
20 durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen RTV-1-Alkoxymassen eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtungsmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen
25 Leerräumen von z.B. 10 bis 40 mm lichter Weite, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Verkittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Vitrinen, sowie z.B. zur Herstellung von Schutzüberzügen, oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die
30 Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen mit Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Des Weiteren beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25° C. Sofern nicht anders angegeben werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und einer Raumtemperatur, also bei etwa 20° C, bei einer

- 9 -

Temperatur, die sich beim Zusammengehen der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

5 Beispiele

Beispiel 1

In einem Planetenmischer mit Vakuumausrüstung werden unter
10 Wasserausschluß 500 g eines Dimethylpolysiloxans, das in den endständigen Einheiten je eine Hydroxylgruppe aufweist mit einer Viskosität von 80000 mPa.s bei 23°C mit 350 g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsiloxygruppen in den endständigen Einheiten einer Viskosität von 100 m²/s (23°C) und 10 g
15 Gemisch an alkoxylierten Phosphorsäureestern der Formeln
 $(OH)_1PO[(OCH_2CH_2)_{3-4}-O-(CH_2)_{11-14}-CH_3]$ und
 $(OH)_2PO[(OCH_2CH_2)_{3-4}-O-(CH_2)_{11-14}-CH_3]_1$ vermischt.
Unmittelbar darauf fügt man in einem 25 g Methyltrimethoxysilan zu und homogenisiert im Vakuum 5 Minuten. Danach setzt man
20 unter Beibehaltung der für RTV-1 Massen übliche Mischtechnik in der angegebenen Reihenfolge zu:

13,5 g γ -Aminopropyltriethoxysilan,
80,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche
25 von 150 m²/g nach BET und
5,0 g eines Umsetzungsprodukts, das durch 6-stündiges Erhitzen eines Gemisches aus 4 Teilen Tetraethylsilikat und 2,2 Teilen Di-n-butylzinnndiacetat auf 120°C beim Druck der umgebenden Atmosphäre unter Rühren und gleichzeitigem Abdestillieren des entstandenen Essigsäureethylesters hergestellt wurde.
30

Nach Homogenisierung im Vakuum wird der Compound in feuchtigkeitsdichte Gebinde abgefüllt. Nach verschiedenen Zeiträumen werden Proben entnommen und die Hautbildungszeiten (bei
35 23°C/50% relative Luftfeuchtigkeit) der daraus hergestellten Elastomere bestimmt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

- 10 -

Folgende mechanischen Eigenschaften der Elastomere wurden bestimmt:

Shore A: 10; Reißfestigkeit: 1,0 N/mm²; Reißdehnung: 560%;
5 Weiterreißwiderstand: 2,7 N/mm;
Spannungswert bei 100% Dehnung: 0,2 N/mm².

Beispiel 2

10 Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Zu 600 g α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

15 280,0 g Polydimethylsiloxan mit -Si(CH₃)₃-Endgruppen
10,0 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1
25,0 g Vinyltrimethoxysilan,
15,0 g γ -Aminopropyltriethoxysilan,
70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche
20 von 150 m²/g nach BET und
5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

25 Die Hautbildungszeiten der daraus hergestellten Elastomere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Zu 500 g α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

30 380,0 g Polydimethylsiloxan mit -Si(CH₃)₃-Endgruppen
10,0 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1
35 25,0 g Methyltrimethoxysilan,
10,0 g 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan,
70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m²/g nach BET und

- 11 -

4,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Die Hautbildungszeiten der daraus hergestellten Elastomere
5 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden vermischt:

10 500,0 g α,ω - Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1

380,0 g Polydimethylsiloxan mit $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen

10,0 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1

25,0 g Methyltrimethoxysilan,

8,0 g γ -Aminopropyltriethoxysilan,

15 70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche
von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ nach BET und

4,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

20 Die Hautbildungszeiten der daraus hergestellten Elastomere
sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5

25 Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden vermischt:

500,0 g α,ω - Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1

380,0 g Polydimethylsiloxan mit $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen

10,0 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1

30 25,0 g Vinyltrimethoxysilan,

25,0 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus
Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus
Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von
2,2,

35 70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche
von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ nach BET und

5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Die Hautbildungszeiten der daraus hergestellten Elastomere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5 Tabelle 1

Lagerzeit unter Feuchtig- keitsaus- schluß	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4		Beispiel 5		
	RT	50 °C									
10	7d	17 min.	20 min.	15 min.	20 min.	10 min.	10 min.	40 min.	42 min.	15 min.	25 min.
	14d	18 min.	20 min.	17 min.	25 min.	10 min.	12 min.	38 min.	45 min.	16 min.	35 min.
15	21d	20 min.	25 min.	18 min.	30 min.	14 min.	17 min.	35 min.	50 min.	15 min.	30 min.

Beispiel 6:

- 20 In einem Planetenmischer mit Vakuumausstattung werden unter Wasserausschluß 600g eines Polydimethylsiloxans, in den endständigen Einheiten je eine Hydroxylgruppe aufweisend und mit einer Viskosität von 80 000 mPa.s bei 23 °C, 300g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsiloxygruppen als endständige
25 Einheiten und mit einer Viskosität von 100 mm²/s bei 23 °C sowie 10g des alkoxylierten Phosphorsäureesters von Beispiel 1 homogen vermischt.
- Unmittelbar darauf fügt man 35g Methyltrimethoxysilan zu und
30 homogenisiert nochmal 5 Minuten. Dann setzt man dieser Vormischung unter Beibehaltung der für RTV-1 Massen üblichen Mischtechnik in Schritten folgende Ingredienzien nacheinander zu:
- 35 15,0 g γ -Aminopropyltriethoxysilan,
70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g nach BET und

- 13 -

5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Nach Homogenisierung unter verminderter Druck wird der Compo-
5 und in feuchtigkeitsdichten Gebinden abgefüllt. Nach 1-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Hautbildungszeit von 10 Minuten (23°C/50% relative Luftfeuchtigkeit) bestimmt.
Nach zusätzlicher 7-tägiger Lagerung bei 50°C resultiert eine Hautbildungszeit von 15 Minuten.

10

Beispiel 7:

Das Beispiel 6 wird wiederholt. In die Vormischung derselben Zusammensetzung werden die weiteren Ingredienzien jedoch in
15 abgeänderter Reihenfolge zugesetzt:

70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer spezifi-
schen Oberfläche von 150 m²/g nach BET,

15,0 g γ -Aminopropyltriethoxysilan und

20 5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Nach Homogenisierung unter verminderter Druck wird der Compo-
und in feuchtigkeitsdichten Gebinden abgefüllt. Nach 1-tägiger
25 Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Hautbildungszeit von 12 Minuten (23°C/50% relative Luftfeuchtigkeit) bestimmt.
Nach zusätzlicher 7-tägiger Lagerung bei 50°C resultiert eine Hautbildungszeit von 15 Minuten.

30

Beispiel 8:

Beispiel 6 wird wiederholt. In die Vormischung derselben Zu-
sammensetzung werden die weiteren Ingredienzien folgendermaßen
zugesetzt:

35

70,0 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer spezifi-
schen Oberfläche von 150 m²/g nach BET und

- 14 -

5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Nach Homogenisierung unter verminderterem Druck läßt man den
5 Compound 3 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß lagern und mischt anschließend 15g γ -Aminopropyltriethoxysilan ein. Nach nochmaliger Homogenisierung unter verminderterem Druck wird der Compound in feuchtigkeitsdichten Gebinden abgefüllt. Nach
10 1-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Hautbildungszeit von 12 Minuten (23°C/
50% relative Luftfeuchtigkeit) bestimmt. Nach zusätzlicher 7-tägiger Lagerung bei 50°C resultiert eine Hautbildungszeit von 15 Minuten.

15 Beispiele 6 bis 8 zeigen, daß die Reihenfolge der Zugabe des Haftvermittlers γ -Aminopropyltriethoxysilan einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Hautbildungszeit ausübt. Die sofortige Neutralisation des alkoxylierten Phosphorsäureesters durch den basischen Haftvermittler ist somit nicht notwendig.
20

Beispiel 9:

In einem Planetenmischer mit Vakuumausrüstung werden unter
25 Wasserausschluß 550g eines Polydimethylsiloxans mit endständigen Hydroxylgruppen und einer Viskosität von 80 000 mPa.s bei 23°C, 325g eines Polydimethylsiloxans mit endständigen Trimethylsiloxygruppen, 50g Methyltrimethoxysilan und 10g des alkoxylierten Phosphorsäureesters von Beispiel 1 homogen vermischt. Nach ca. 10 Minuten setzt man folgende Ingredienzien
30 zu und mischt diese homogen in die Gesamtmasse ein:

15,0 g γ -Aminopropyltriethoxysilan,
73,0 g pyrogene, hygrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche
35 von 150 m^2/g nach BET,
5,0 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1 und
200,0 g gemahlene, stearinsäurebehandelte Kreide.

- 15 -

Nach 1-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Hautbildungszeit von 15 Minuten bestimmt.

5 Nach zusätzlicher 7-tägiger 50°C-Lagerung wurde eine Hautbildungszeit von 20 Minuten bestimmt.

Beispiel 10:

10 Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, daß anstelle der gemahlenen, stearinsäurebehandelten Kreide dieselbe Menge an gemahlener, unbehandelter Kreide verwendet wurde.

15 Nach 1-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Hautbildungszeit von 20 Minuten, nach zusätzlicher 7-tägiger 50°C-Lagerung wurde eine Hautbildungszeit von 25 Minuten bestimmt.

Beispiel 11:

20 Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, daß anstelle von 73g pyrogener, hydrophiler Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m²/g nach BET nur 50g eingemischt wurden und daß anstelle von 200g gemahlener, stearinsäurebehandelter Kreide die gleiche Menge an gefällter, stearinsäurebehandelter Kreide mit einer Oberfläche von 19m²/g verwendet wurde.

25 Nach 1-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Hautbildungszeit von 15 Minuten bestimmt, nach zusätzlicher 7-tägiger Lagerung bei 50°C betrug die Hautbildungszeit 25 Minuten.

Beispiel 12

30

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge vermischt:

95,3 g α,ω - Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1

35 1,2 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1 und

3,5 g Methyltrimethoxysilan.

Die Viskositäten der Mischung wurden vermessen:

- 16 -

Die Viskositäten der Mischung wurden vermessen:

nach 1 h 64000 mPas

nach 2 h 62400 mPas

nach 3 h 60800 mPas

5

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen. Es werden in folgender Reihenfolge vermischt:

10 95,3 g α,ω - Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1
1,2 g Di-2-ethylhexylphosphat (gemäß EP-A-763 557) und
3,5 g Methyltrimethoxysilan,

Die Viskositäten der Mischung wurden vermessen:

15 nach 1 h 32000 mPas
nach 2 h 12000 mPas
nach 3 h 2000 mPas

20 Di-2-ethylhexylphosphat depolymerisiert das Alkoxygruppen terminierte Organopolysiloxan.

25

30

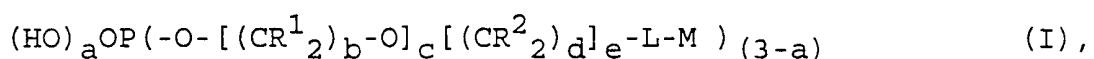
35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Organyloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan, bei dem

- 5 (A) HO-terminiertes Organopolysiloxan mit
- (B) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate, in Gegenwart von
- (C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)

10



umgesetzt wird, in der

a die Werte 1 oder 2,

15 R^1 und R^2 einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,

b und d die Werte 2 oder 3,

c ganzzahlige Werte von 2 bis 15,

e die Werte 0 oder 1

L einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR³-,
20 -NR⁴CO- und -CO-,

R^3 und R^4 einen Wasserstoff- oder C_1-C_{10} -Alkylrest und

M einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-,
Chlor-, Brom-, C_1-C_{10} -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen sub-
stituierten C_1 - bis C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten,

25 mit der Maßgabe, daß die Reste R^1 und R^2 an jedem Kohlen-
stoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als HO-terminiertes Or-
ganopolysiloxan (A) lineare α,ω -Dihydroxypo-
30 ly(diorgano)siloxane der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt werden, worin

35 R einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-
 C_1-C_4 -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte
 C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffreste bedeutet und

- 18 -

m solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Alkoxy silane (B) die allgemeine Formel (III)



10 aufweisen, worin

R^5 und R^6 einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte C_1 - C_{13} -Kohlenwasserstoffreste und

μ die Werte 0 oder 1 bedeuten.

15

4. RTV-1-Alkoxy massen, welche das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 erhältliche Reaktionsprodukt, das als wesentlichen Bestandteil mit Alkoxygruppen terminiertes Organopolysiloxan enthält, umfassen.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08K5/521 C08G77/18 C08G77/08

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 C08K C08G

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.
X	FR 2 372 203 A (WACKER) 23 June 1978 see claims 1,2 ---	1-4
X	DE 195 07 416 C (BAYER) 19 September 1996 see claim 1 ---	1-4
X	EP 0 763 557 A (BAYER) 19 March 1997 cited in the application see claims 1,4 -----	1-4



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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 1999

Date of mailing of the international search report

05/02/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Lentz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05777

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2372203	A 23-06-1978	DE	2653499 A		01-06-1978
		AT	369769 B		25-01-1983
		AT	842277 A		15-06-1982
		AU	510963 B		24-07-1980
		AU	3071377 A		24-05-1979
		BE	861101 A		23-05-1978
		CH	631729 A		31-08-1982
		GB	1582800 A		14-01-1981
		JP	977124 C		29-11-1979
		JP	53067764 A		16-06-1978
		JP	54010578 B		08-05-1979
		NL	7711951 A		29-05-1978
		SE	7713320 A		26-05-1978
		US	4147855 A		03-04-1979
DE 19507416	C 19-09-1996	AU	4943796 A		23-09-1996
		BR	9607650 A		16-06-1998
		CA	2214289 A		12-09-1996
		CN	1183110 A		27-05-1998
		WO	9627636 A		12-09-1996
		EP	0813570 A		29-12-1997
		NO	974027 A		24-10-1997
		PL	322008 A		05-01-1998
EP 763557	A 19-03-1997	DE	19533915 A		20-03-1997
		AU	6551696 A		20-03-1997
		CA	2185189 A		14-03-1997
		CZ	9602684 A		16-04-1997
		JP	9110988 A		28-04-1997
		US	5728794 A		17-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05777

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/521 C08G77/18 C08G77/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K C08G

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.
X	FR 2 372 203 A (WACKER) 23. Juni 1978 siehe Ansprüche 1,2 ---	1-4
X	DE 195 07 416 C (BAYER) 19. September 1996 siehe Anspruch 1 ---	1-4
X	EP 0 763 557 A (BAYER) 19. März 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4 -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Januar 1999

05/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Lentz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2372203	A 23-06-1978	DE 2653499	A	01-06-1978
		AT 369769	B	25-01-1983
		AT 842277	A	15-06-1982
		AU 510963	B	24-07-1980
		AU 3071377	A	24-05-1979
		BE 861101	A	23-05-1978
		CH 631729	A	31-08-1982
		GB 1582800	A	14-01-1981
		JP 977124	C	29-11-1979
		JP 53067764	A	16-06-1978
		JP 54010578	B	08-05-1979
		NL 7711951	A	29-05-1978
		SE 7713320	A	26-05-1978
		US 4147855	A	03-04-1979
DE 19507416	C 19-09-1996	AU 4943796	A	23-09-1996
		BR 9607650	A	16-06-1998
		CA 2214289	A	12-09-1996
		CN 1183110	A	27-05-1998
		WO 9627636	A	12-09-1996
		EP 0813570	A	29-12-1997
		NO 974027	A	24-10-1997
		PL 322008	A	05-01-1998
EP 763557	A 19-03-1997	DE 19533915	A	20-03-1997
		AU 6551696	A	20-03-1997
		CA 2185189	A	14-03-1997
		CZ 9602684	A	16-04-1997
		JP 9110988	A	28-04-1997
		US 5728794	A	17-03-1998