(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
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018145 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01D 19/04, C11D 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008462

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2005 (04.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 040 263.9 19. August 2004 (19.08.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **RAUTSCHEK, Holger** [DE/DE]; Mühlenblick 1, 01612 Nünchritz (DE). **BECKER, Richard** [DE/DE]; Klausenstr. 15, 84489 Burghausen (DE). **BURGER, Willibald** [DE/DE]; Elisabethstr. 14, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **BUDCZINSKI, Angelika** usw.; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTI-FOAMING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: ENTSCHÄUMERZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing (A) at least one organosilicon compound comprising units of formula $R_a(R^1O)_bR^2_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I), with the proviso that the sum a+b+c is smaller than or equal to 3 and, per molecule, c is different to 0 in 1-100 % of all of the units of formula (I), and the sum a+b+c is equal to 2 in the organosilicon compound in at least 50 % of all of the units of formula (I); (B) at least one additive selected from (B1) filler particles and/or (B2) organopolysiloxane resin consisting of units of formula (II); and optionally (C) an organosilicon compound comprising units of formula (III), the groups and indices in the formulae having the designations cited in patent claim 1.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend (A) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel $R_a(R^1O)_bR^2_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I) aufweist, mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c kleiner oder gleich 3 ist und pro Molekül in 1-100 % aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (I) in der Organosiliziumverbindung die Summe a+b+c gleich 2 ist, (B) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus (B1) Füllstoffpartikeln und/oder (B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel (II) und gegebenenfalls (C) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel (III) aufweist, wobei die Reste und Indices die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

WO 2006/018145 A1

Entschäumerzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die organische Verbindungen mit direkt an das Silizumatom gebundenen aromatischen Resten enthalten und deren Verwendung als Entschäumer.

In vielen flüssigen, insbesondere wässrigen Systemen, die als erwünschte oder auch unerwünschte Bestandteile oberflächenaktive Verbindungen enthalten, können durch Schaumbildung Probleme auftreten, wenn diese Systeme in mehr oder weniger intensiven Kontakt mit gasförmigen Stoffen gebracht werden, beispielsweise beim Begasen von Abwässern, beim intensiven Rühren von Flüssigkeiten, bei Destillations-, Wasch- oder Färbeprozessen oder bei Abfüllvorgängen.

Die Bekämpfung dieses Schaumes kann auf mechanischem Wege oder durch den Zusatz von Entschäumern erfolgen. Dabei haben sich Entschäumer auf Siloxanbasis besonders bewährt.

Entschäumer auf Basis von Siloxanen werden beispielsweise nach DE-AS 15 19 987 durch Erhitzen von hydrophiler Kieselsäure in Polydimethylsiloxanen hergestellt. Durch Anwendung von basischen Katalysatoren kann die Wirksamkeit derartiger Entschäumer verbessert werden, wie etwa in DE-OS 17 69 940 offenbart. Eine Alternative ist die Verteilung von hydrophobierter Kieselsäure in einem Polydimethylsiloxan, z.B. entsprechend DE-OS 29 25 722. Jedoch ist die Wirksamkeit der erhaltenen Entschäumer noch verbesserungswürdig. So beschreibt US-A 4,145,308 beispielsweise eine Entschäumerzubereitung, die neben einem Polydiorganosiloxan und Kieselsäure noch ein Copolymeres aus $(CH_3)_3SiO_{1/2}$- und SiO_2-Bausteinen enthält. Copolymere aus $(CH_3)_3SiO_{1/2}$- und SiO_2-Bausteinen sollen auch in Kombination mit Siloxanen, die endständige Langalkylgruppen tragen, vorteilhaft sein, wie etwa in EP-A 301 531 beschrieben. Die Verwendung von anvernetzten, zum Teil bereits gummiähnlichen Polydimethylsilo-

xanen soll zur Steigerung der Entschäumerwirkung beitragen. Hierzu sei beispielsweise auf US-A 2,632,736, EP-A 273 448 und EP-A 434 060 verwiesen. Allerdings sind diese Produkte im Allgemeinen sehr hochviskos und schlecht handhabbar oder weiter verarbeitbar.

Meistens werden bevorzugt Polysiloxane mit Methylgruppen, wie Polydimethylsiloxane, eingesetzt. Obwohl Polymere mit einer Reihe anderer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffgruppen am Silizium bekannt sind und in vielen Patenten auch in zur Herstellung von Entschäumern vorgeschlagen werden, gibt es nur wenig Hinweise darauf, dass man durch die Auswahl dieser Substituenten am Silizium eine wesentliche Verbesserung der Entschäumungswirkung erreichen kann. Häufig will man durch die Einbringung von langen Alkylkylgruppen oder Polyethersubstituenten die Verträglichkeit mit Mineralölen, welche in Entschäumerzusammensetzungen enthalten sein können, verbessern oder Siliconstörungen z.B. in Lacken vermeiden. So wird in EP-A 121 210 die Verwendung von Polysiloxanen, die Alkylgruppen mit 6-30 Kohlenstoffatomen tragen, empfohlen, so dass der Anteil an Kohlenstoff, der als CH_2-Gruppe vorliegt, 30-70% beträgt, in Kombination mit Mineralöl. In den Beispielen werden vor allem Polysiloxane mit Octadecylgruppen erwähnt. In JP-A 60173068 werden Siloxane mit Oktyl- und Polyethergruppen als Entschäumer in wässrigen Druckfarben empfohlen. Siloxane mit Alkylgruppen mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen in Kombination mit Aminosiloxanen sollen nach US-A 4,584,125 insbesondere dann vorteilhaft für die Antischaumwirkung sein, wenn der Anteil an Siloxaneinheiten, die diese Gruppierungen tragen, um 5% liegt.

Die nach dem Stand der Technik hergestellten Entschäumerformulierungen weisen jedoch in stark schäumenden tensidreichen Systemen nicht immer eine ausreichend lang anhaltende Wirksamkeit auf oder sind wegen der hohen Viskosität aufgrund des erreichten Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades schwer handhabbar.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend
(A) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel

$$R_a(R^1O)_bR^2_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \quad (I)$$

aufweist, worin
R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen oder über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundener aromatischer Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^2 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Siliziumatom angebunden ist, bedeutet,
a 0, 1, 2 oder 3 ist,
b 0, 1, 2 oder 3 ist und
c 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c kleiner oder gleich 3 ist und pro Molekül in 1-100 %, bevorzugt in 10-60 %, besonders bevorzugt in 20-40 %, aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (I) in der Organosiliziumverbindung die Summe a+b+c gleich 2 ist,

(B) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus
(B1) Füllstoffpartikeln und/oder
(B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel

$$R^3_d(R^4O)_eSiO_{(4-d-e)/2} \quad (II),$$

worin

R^3 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^4 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
d 0, 1, 2 oder 3 ist und
e 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $d+e \leq 3$ ist und in weniger als 50 % aller Einheiten der Formel (II) im Organopolysiloxanharz die Summe d+e gleich 2 ist,
und gegebenenfalls
(C) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel

$$R^5_g(R^6O)_hSiO_{(4-g-h)/2} \qquad (III),$$

aufweist, worin
R^5 gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,
R^6 gleich oder verschieden sein kann und eine für R^1 angegebene Bedeutung hat,
g 0, 1, 2 oder 3 ist und
h 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $g+h \leq 3$ ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (IV) in der Organosiliziumverbindung die Summe g+h gleich 2 ist.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, dass die Komponente (A) aromatische Reste enthält, die direkt an das Siliziumatom gebunden sind. Das heißt, dass es eine kovalente Bindung zwischen einem Siliziumatom in der Einheit der Formel (I) und einem Kohlenstoffatom, welches zum aromatischen Ring gehört, gibt.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundene aromatische Gruppen, wie der Benzylrest, Phenylethylrest oder der 2-Phenylpropylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, Cyanoethyl-, Glycidoxy-n-propyl-, Polyalkylenglycol-n-propyl-, Amino-n-propyl-, Aminoethylamino-n-propyl- und Methacryloxy-n-propylreste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierte, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele für Rest R^1 sind Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Methyl- oder Ethylreste.

Beispiele für R^2 sind Arylreste, wie Phenyl-, Toloyl-, Xylyl-, Cumyl-, Naphtyl-, Anthracylreste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um den Phenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei 10 bis 100 %, besonders bevorzugt 15 bis 50 %, der SiC-gebundenen Reste in der Komponente (A) um Reste R^2.

Bevorzugt ist b gleich 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugt ist c gleich 0, 1 oder 2.

Vorzugsweise haben weniger als 5 %, insbesondere weniger als 1 %, der Reste R, die Bedeutung von Wasserstoffatom.

Die als Komponente (A) eingesetzten Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) sind bevorzugt verzweigte oder lineare Organopolysiloxane, die besonders bevorzugt aus Einheiten der Formel (I) bestehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane mitumfasst werden.

Beispiele für die erfindungsgemäße Komponente (A) sind solche aus Einheiten $Ph_3SiO_{1/2}$-, $Ph_2MeSiO_{1/2}$-, $PhMe_2SiO_{1/2}$-, $Ph_2SiO_{2/2}$-, $PhMeSiO_{2/2}$- und $PhSiO_{3/2}$-, wobei Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest bedeutet, wie z.B.

lineare Polysiloxane der Formeln

$Me_3SiO(Ph_2SiO)_x(Me_2SiO)_zSiMe_3$,

$Me_3SiO(PhMeSiO)_y(Me_2SiO)_zSiMe_3$,

$Me_3SiO(Ph_2SiO)_x(PhMeSiO)_y(Me_2SiO)_zSiMe_3$ und

$Me_3SiO(Ph_2SiO)_x(Me_2SiO)_zSiMe_3$ sowie

verzweigte Polysiloxane der Formeln

$MeSi[O(Ph_2SiO)_x(Me_2SiO)_zSiMe_3]_3$,

$PhSi[O(PhMeSiO)_y(Me_2SiO)_zSiMe_3]_3$ und

$Me_3SiO(Me_2SiO)_z[PhSiO(OMe_2SiO)_zSiMe_3]_v(Me_2SiO)_zSiMe_3$,

wobei die Koeffizienten v, x, y unabhängig voneinander Werte größer gleich 1 annehmen und z 0 oder größer gleich 1 ist. Die Summe aus v, x, y und z bestimmt den Polymerisationsgrad, v die Anzahl von Verzweigungen, und damit die Viskosität.

Die erfindungsgemäßen Organosiliziumverbindungen (A) haben eine Viskosität von bevorzugt 10 bis 1 000 000 mPas, besonders bevorzugt von 100 bis 50 000 mPas, insbesondere von 500 bis 5 000 mPas, jeweils gemessen bei 25°C.

Die erfindungsgemäßen Organosiliziumverbindungen (A) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach beliebigen, in der siliziumorganischen Chemie bisher bekannten Methoden hergestellt werden, wie z.B. durch Cohydrolyse der entsprechenden Silane.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten Zusatzstoff (B) in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Komponente (A).

Als erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzstoff (B) kann es sich ausschließlich um Komponente (B1), ausschließlich um Komponente (B2) oder eine Mischung aus Komponenten (B1) und (B2) handeln, wobei letzteres bevorzugt ist.

Bei der Komponente (B1) handelt es sich bevorzugt um pulverförmige, vorzugsweise pulverförmige hydrophobe, Füllstoffe.

Vorzugsweise weist Komponente (B1) eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m^2/g, eine Partikelgröße von weniger als 10 µm und eine Agglomeratgröße von weniger als 100 µm auf.

Beispiele für die Komponente (B1) sind Siliziumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid, Aluminiumoxid, Metallseifen, Quarzmehl, PTFE-Pulver, Fettsäureamide z.B. Ethylenbisstearamid und fein verteilte hydrophobe Polyurethane.

Vorzugsweise werden als Komponente (B1) Siliziumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid oder Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m^2/g, einer Partikelgröße von weniger als 10 µm und einer Agglomeratgröße von weniger als 100 µm eingesetzt.

Besonders bevorzugt als Komponente (B1) sind Kieselsäuren, insbesondere solche mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 800 m^2/g. Diese Kieselsäuren können pyrogene oder gefällte Kieselsäuren +sein. Es sind als Komponente (B1) sowohl vorbehandelte Kieselsäuren einsetzbar, also handelsübliche hydrophobe Kieselsäuren, als auch hydrophile Kieselsäuren.

Beispiele für hydrophobe Kieselsäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind HDK® H2000, eine pyrogene mit Hexamethyldisilazane behandelte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m^2/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland) und eine gefällte mit Polydimethylsiloxan behandelte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 90 m^2/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „Sipernat® D10" bei der Degussa AG, Deutschland).

Falls als Komponente (B1) hydrophobe Kieselsäuren eingesetzt werden sollen, können hydrophile Kieselsäuren auch in situ hydrophobiert werden, wenn das für die gewünschte Wirksamkeit der Entschäumerformulierung vorteilhaft ist. Verfahren zur Hydrophobierung von Kieselsäuren sind vielfach bekannt. Die in situ Hydrophobierung der hydrophilen Kieselsäure kann dabei z.B. durch mehrstündiges Erhitzen der in der Komponente (A) oder in einer Mischung aus (A) mit (B2) und/oder (C) dispergier-

ten Kieselsäure auf Temperaturen von 100 bis 200°C erfolgen. Dabei kann die Reaktion durch den Zusatz von Katalysatoren, wie KOH, und von Hydrophobiermitteln, wie kurzkettigen OH-terminierten Polydimethylsiloxanen, Silanen oder Silazanen unterstützt werden. Diese Behandlung ist auch beim Einsatz von handelsüblichen hydrophoben Kieselsäuren möglich und kann zur Wirksamkeitsverbesserung beitragen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Kombination von in situ hydrophobierten Kieselsäuren mit handelsüblichen hydrophoben Kieselsäuren.

Beispiele für Rest R^3 sind Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^3 um gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele für Rest R^4 sind die für den Rest R^1 angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^4 um Wasserstoffatom oder um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Wasserstoffatom, Methyl- oder Ethylreste.

Bevorzugt ist der Wert für d gleich 3 oder 0.

Bei der erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten Komponente (B2) handelt es sich bevorzugt um Siliconharze aus Einheiten der Formel (II), bei denen in weniger als 30%, bevorzugt in weniger als 5%, der Einheiten im Harz die Summe d+e gleich 2 ist.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente (B2) um Organopolysiloxanharze, die im Wesentlichen aus $R^3_3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$(Q)-Einheiten bestehen mit R^3 gleich der obengenannten Bedeutung; diese Harze werden auch als MQ-Harze bezeichnet. Das molare Verhältnis von M- zu Q-Einheiten liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 2,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 1,0. Diese Siliconharze können außerdem bis zu 10 Gew.-% freie Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten.

Vorzugsweise haben diese Organopolysiloxanharze (B2) bei 25°C eine Viskosität größer 1000 mPas oder sind Feststoffe. Das mit Gelpermeationschromatografie bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht (bezogen auf einen Polystyrolstandard) dieser Harze beträgt vorzugsweise 200 bis 200 000 g/mol, insbesondere 1000 bis 20 000 g/mol.

Komponente (B2) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliziumchemie gängigen Verfahren z.B. gemäß EP-A 927 733 hergestellt werden.

Falls es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzstoff (B) um eine Mischung aus Komponenten (B1) und (B2) handelt, ist das Gewichtsverhältnis von (B1) zu (B2) in der Mischung bevorzugt 0,01 bis 50, besonders bevorzugt aus 0,1 bis 7.

Beispiele für Reste R^5 sind die für Rest R angegebenen Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^5 um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierte, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele für Rest R^6 sind Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^6 um Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Methyl- oder Ethylreste.

Der Wert von g ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

Der Wert von h ist bevorzugt 0 oder 1.

Die gegebenenfalls eingesetzten Organopolysiloxane (C) haben eine Viskosität von bevorzugt 10 bis 1 000 000 mm^2/s bei 25°C.

Beispiele für erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzte Komponente (C) sind die für Komponente (A) angegebenen Beispiele, wobei diese siliziumorganische Verbindung keine direkt an Silizium gebundenen aromatischen Reste R^2 enthält, wie etwa Polydimethylsiloxane mit Viskositäten von 100 bis 1 000 000 mPa·s bei 25°C. Diese Polydimethylsiloxane können z.B. durch den Einbau von $R^5SiO_{3/2}$- oder $SiO_{4/2}$-Einheiten bis maximal 5% aller Einheiten verzweigt sein. Diese verzweigten oder anvernetzten Siloxane weisen dann viskoelastische Eigenschaften auf.

Bevorzugt handelt es sich bei der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (C) um im Wesentlichen lineare Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel (III), besonders bevorzugt um Polydimethylsiloxane, die mit Silanolgruppen und/oder mit Alkoxygruppen und/oder mit Trimethylsiloxygruppen terminiert sein können oder um Siloxane mit Polyethergruppen. Derartige polyethermodifizierte Polysiloxane sind bekannt und z.B. in EP-A 1076073 beschrieben.

Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei Komponente (C) um Organosiliziumverbindungen enthaltend Bausteine der allgemeinen Formel (III), worin R^5 einen Methylrest und R^6 einen linearen und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, h einen durchschnittlichen Wert von 0,005 bis 0,5 annimmt und die Summe (g+h) einen durchschnittlichen Wert von 1,9 bis 2,1 hat. Derartige Produkte sind beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von silanolterminierten Polydimethylsiloxanen einer Viskosität 50 bis 50 000 mPa·s bei 25°C und aliphatischen Alkoholen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, wie Isotridecylalkohol, n-Octanol, Stearylalkohol, 4-Ethyl-hexadecanol oder Eicosanol, zugänglich.

Falls die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponente (C) enthalten, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 1 bis 900 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 2 bis 100 Gewichtsteile, insbesondere, 2 bis 10 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (A).

Komponente (C) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliziumchemie gängigen Verfahren hergestellt werden.

Außer den Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle weiteren Stoffe enthalten, wie sie auch bisher in Entschäumerformulierungen verwendet worden sind, wie z.B. wasserunlösliche organische Verbindungen (D).

Unter dem Begriff „wasserunlöslich" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C und einem Druck von 1013,25 hPa von maximal 2 Gewichtsprozent verstanden werden.

Bei der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (D) handelt es sich vorzugsweise um wasserunlösliche organische Verbindungen

mit einem Siedepunkt größer als 100°C bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hPa, insbesondere um solche, ausgewählt aus Mineralölen, nativen Ölen, Isoparaffinen, Polyisobutylenen, Rückständen aus der Oxoalkoholsynthese, Estern niedermolekularer synthetischer Carbonsäuren, Fettsäureestern, wie z.B. Octylstearat, Dodecylpalmitat, Fettalkoholen, Ethern niedermolekularer Alkohole, Phthalaten, Estern der Phosphorsäure und Wachsen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten wasserunlösliche organische Verbindung (D) in Mengen von bevorzugt 0 bis 1000 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 0 bis 100 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C).

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um solche, die
(A) 100 Gewichtsteile einer Organosiliziumverbindung enthaltend Einheiten der Formel (I),
(B) 0,1 bis 30 Gewichtsteile eines Zusatzstoffs ausgewählt aus
(B1) Füllstoffpartikeln und/oder
(B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel (II),
gegebenenfalls
(C) 1 bis 900 Gewichtsteile Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (III) und
gegebenenfalls
(D) 0 bis 10000 Gewichtsteile wasserunlösliche organische Verbindung
enthalten.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um solche, die aus
(A) 100 Gewichtsteilen einer Organosiliziumverbindung aus Einheiten der Formel (I),
(B) 0,1 bis 30 Gewichtsteilen eines Zusatzstoffs ausgewählt aus
(B1) Füllstoffpartikeln und/oder
(B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel (II),
gegebenenfalls
(C) 1 bis 900 Gewichtsteilen Organosiliziumverbindungen aus Einheiten der Formel (III) und
gegebenenfalls
(D) 0 bis 1000 Gewichtsteilen wasserunlösliche organische Verbindung
bestehen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bevorzugt viskose klare bis opake, farblose bis bräunliche Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben vorzugsweise eine Viskosität von 10 bis 2 000 000 mPas insbesondere von 2 000 bis 50 000 mPas, jeweils bei 25°C.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich um Lösungen, Dispersionen oder Pulver handeln.

Das Herstellen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann nach bekannten Verfahren, wie z.B. durch Mischen aller Komponenten erfolgen, wie z.B. unter Anwendung von hohen Scherkräften in Kolloidmühlen, Dissolvern oder Rotor-Stator-Homogenisatoren. Dabei kann der Mischvorgang bei reduziertem Druck erfolgen, um das Einmischen von Luft, welche z.B. in hochdispersen Füllstoffen enthalten ist, zu verhindern. Im Anschluss kann bei Bedarf die in situ Hydrophobierung der Füllstoffe erfolgen.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um Emulsionen handelt, können alle Emulgatoren eingesetzt werden, die dem Fachmann zur Herstellung von Siliconemulsionen bekannt sind, wie z.B. anionische, kationische oder nichtionogene Emulgatoren. Bevorzugt werden Emulgatormischungen eingesetzt, wobei mindestens ein nichtionogener Emulgator, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureestern, ethoxylierten Sorbitanfettsäureestern, ethoxylierten Fettsäuren, ethoxylierten linearen oder verzweigten Alkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Glycerinestern, enthalten sein sollte. Weiterhin können als Verdicker bekannte Verbindungen, wie Polyacrylsäure, Polyacrylate, Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, natürliche Gume wie Xanthan Gum und Polyurethane sowie Konservierungsmittel und andere übliche und dem Fachmann bekannte Zusätze zugesetzt werden.

Die kontinunierliche Phase der erfindungsgemäßen Emulsionen ist vorzugsweise Wasser. Es können jedoch auch erfindungsgemäße Zusammensetzungen in Form von Emulsionen hergestellt werden, bei denen die kontinuierliche Phase durch die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) gebildet oder durch Komponente (D) gebildet wird. Es kann sich dabei auch um multiple Emulsionen handeln.

Verfahren zur Herstellung von Siliconemulsionen sind bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren aller Bestandteile und gegebenenfalls anschließendes Homogenisieren mit Strahldispergatoren, Rotor-Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren.

Falls es sich bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung um Emulsionen handelt, sind Öl in Wasser Emulsionen enthaltend 5 bis 50 Gew.-% Komponenten (A) bis (D), 1 bis 20 Gew.-% Emulgatoren und Verdicker und 30 bis 94 Gew.-% Wasser bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als frei fließende Pulver formuliert werden. Diese sind z.B. bei der Anwendung in pulverförmigen Waschmitteln bevorzugt. Die Herstellung dieser Pulver ausgehend von der Mischung der Komponenten (A), (B), gegebenenfalls (C) und gegebenenfalls (D) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, wie Sprühtrocknung oder Aufbaugranulation und dem Fachmann bekannten Zusätzen.

Die erfindungsgemäßen Pulver enthalten bevorzugt 2 bis 20 Gewichts-% Komponenten (A) bis (D). Als Träger kommen z.B. Zeolithe, Natriumsulfat, Cellulosederivate, Harnstoff und Zucker zum Einsatz. Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Pulver können z.B. Wachse sein oder organischen Polymere, wie sie z.B. in EP-A 887097 und EP-A 1060778 beschrieben sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können überall eingesetzt werden, wo Zusammensetzungen auf der Basis von Organosiliziumverbindungen auch bisher eingesetzt wurden. Insbesondere können sie als Entschäumer eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Entschäumen und/oder Schaumverhinderung von Medien, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung dem Medium zugegeben wird.

Der Zusatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu den schäumenden Medien kann direkt erfolgen, mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol, Xylol, Methylethylketon oder t-Butanol, verdünnt, als Pulver oder als Emulsion. Die zur Erzielung der gewünschten Entschäumerwirkung notwendige Menge ist variabel

und richtet sich z.B. nach der Art des Mediums, der Temperatur und der auftretenden Turbulenz.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengen von 0,1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 100 Gew.-ppm, zum schäumenden Medium zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von bevorzugt -10 bis +150°C, besonders bevorzugt 5 bis 100°C, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden, wie etwa bei 3000 bis 4000 hPa oder 1 bis 10 hPa.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen können überall dort eingesetzt bzw. das erfindungsgemäße Verfahren dort durchgeführt werden, wo störender Schaum verhindert oder zerstört werden soll. Das ist z.B. in nichtwässrigen Medien wie bei der Teerdestillation oder der Erdölverarbeitung der Fall sowie in wässrigen Medien. Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung von Schaum in wässrigen Medien, wie z.B. in wässrigen Tensidsystemen, wie die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, die Bekämpfung von Schaum in Abwasseranlagen, bei Textilfärbeverfahren, bei der Erdgaswäsche, in Polymerdispersionen, oder zum Entschäumen von bei der Zellstoffherstellung anfallenden wässrigen Medien.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben den Vorteil, dass sie als Entschäumer leicht handhabbar sind, und dass sie sich durch eine hohe, lang anhaltende Wirksamkeit in unterschiedlichsten Medien bei geringen Zusatzmengen auszeichnen. Das ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch außerordentlich vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach in der Durchführung und sehr wirtschaftliche ist.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.

Im Folgenden werden die Strukturen der eingesetzten Phenylsiloxane mit ^{29}Si-NMR Angaben in mol% ermittelt.

Im Folgenden werden die Abkürzungen Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest verwendet.

Prüfungen der Entschäumerwirksamkeit

1. Antischaumkennzahl AKZ

In einer Vorrichtung entsprechend DE-A 25 51 260 werden 200 ml einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Natriumalkylsulfonates (Mersolat), die 10 mg des zu untersuchenden Entschäumers (gelöst in der 10-fachen Menge an Methyl-Ethyl-Keton) enthält, 1 Minute mit zwei gegenläufigen Rührern aufgeschäumt. Anschließend wir der Schaumzerfall aufgezeichnet. Aus der Fläche der Auftragung Schaumhöhe gegen die Zeit wird die Antischaumkennzahl berechnet. Je niedriger diese Zahl ist, desto wirksamer ist der Entschäumer.

2. Rührtest

300 ml einer Lösung, die 1 Gew.-% eines entschäumerfreien Waschpulvers enthält, wurde 5 Minuten mit einem Rührer bei einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen/min aufgeschäumt. Anschließend wurden 100 µl einer 10 Gew.-%igen Lösung des Entschäumers in Methylethylketon zugegeben und das Rühren weitere 25 Minuten fortgesetzt. Während der gesamten Zeit wird die Schaumhöhe aufgezeichnet.
Als Maß für die Wirksamkeit wird die durchschnittliche Schaumhöhe bezogen auf die Schaumhöhe ohne Entschäumer nach 2-3 Minuten berechnet. Je niedriger dieser Wert ist, desto wirksamer ist der Entschäumer.

3. Test in der Waschmaschine mit pulverförmigen Waschmitteln
Zu 100 g des entschäumerfreien Waschpulvers wurden 0,1 g Entschäumer gegeben. Das Waschpulver wurde dann gemeinsam mit 3500 g sauberer Baumwollwäsche in eine Trommelwaschmaschine (Typ Miele Novotronik W918 ohne Fuzzy Logic) gegeben. Anschließend wird das Waschprogramm (bei 30°C) gestartet und die Schaumhöhe über einen Zeitraum von 55 Minuten aufgezeichnet. Aus den über den Gesamtzeitraum ermittelten Schaumnoten (0 kein Schaum messbar bis 6 Überschäumen) wird die durchschnittliche Schaumnote bestimmt. Je niedriger diese ist, desto wirksamer ist der Entschäumer über den gesamten Zeitraum.

4. Test in der Waschmaschine mit einem Flüssigwaschmittel
Zu 180 g eines entschäumerfreien Flüssigwaschmittels wurden 0,03 g Entschäumer gegeben. Das Waschmittel wurde dann gemeinsam mit 3500 g sauberer Baumwollwäsche in eine Trommelwaschmaschine (Typ Miele Novotronik W918 ohne Fuzzy Logic) gegeben. Anschließend wird das Waschprogramm (bei 40°C) gestartet und die Schaumhöhe über einen Zeitraum von 55 Minuten aufgezeichnet. Aus den über den Gesamtzeitraum ermittelten Schaumnoten (0 kein Schaum messbar bis 6 Überschäumen) wird die durchschnittliche Schaumnote bestimmt. Je niedriger diese ist, desto wirksamer ist der Entschäumer über den gesamten Zeitraum.

Vergleichsbeispiel 1 (V 1)

Eine Entschäumergrundlage wird durch Vermischen von 2,5 Teilen eines Kondensationsproduktes mit einer Viskosität von 180 mPas hergestellt aus Octyldodecanol und einem mit Silanolgruppen terminierten Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 40 mPas und 5 Teilen einer 50%igen toluolischen Lösung eines Siliconharzes aus 40 mol% Trimethylsiloxygruppen und 60 mol% $SiO_{4/2}$-Gruppen und anschließendem Entfernen der flüchtigen Bestandteile hergestellt.

Eine Mischung aus 89,3 Gewichtsteilen eines Trimethylsiloxygruppen terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPas bei 25°C (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen „Siliconöl AK 5000"), 5 Gewichtsteilen der oben erwähnten Entschäumergrundlage, 5 Teilen hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m^2/g (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen HDK® T30) und 0,7 Gewichtsteilen einer methanolischen KOH werden 2 Stunden bei 150°C erhitzt. Es wurde ein Antischaummittel mit einer Viskosität von 25 600 mPas erhalten. Dieses Antischaummittel wurde hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 2 (V 2)

Ein verzweigtes Polyorganosiloxan wird durch die Umsetzung von 378 g eines mit Trimethylsiloxygruppen terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPas bei 25°C (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen „Siliconöl AK 1000"), 180 g eines mit Silanolgruppen terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10000

mPas bei 25°C (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen „Polymer FD 10") und 18 g Ethylsilicat (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen „SILIKAT TES 40) in Gegenwart von 0,3 g KOH durch Erhitzen auf 140°C hergestellt. Anschließend werden 30 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter dem Namen HDK® N20) und 30 g eines mit Silanolgruppen terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 40 mPas zugegeben, und die Mischung wird weitere 4 Stunden auf 180°C erhitzt und bei 50 hPa von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wurde eine viskose farblose Entschäumerformulierung mit einer Viskosität von 68 640 mPas erhalten.

Dieses Antischaummittel wurde hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 3 (V 3)

90 Teile eines mit trimethylsiloxygruppen terminierten Diorganopolysiloxans aus 20 mol% 2-Phenylpropenylmethysiloxan- und 80 mol% Dodecylmethylsiloxaneinheiten, das eine Viskosität von 1000 mPas aufwies (also nur indirekt gebunden aromatische Gruppen enthält), 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g, 3 Teile eines Polydimethylsiloxans mit endständigen C_{20}-Alkoxygruppen, 2 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $CH_3SiO_{1/2}$-, 50 mol-% $SiO_{4/2}$-, 8 mol-% $C_2H_5OSiO_{3/2}$- und 2 mol-% $HOSiO_{3/2}$-. Dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard), und 0,7 Teile einer 20 Gew. %igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 8000 mPas.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 1

Phenylsiloxan 1 ist ein Siliconöl mit einer Viskosität von 500 mm²/s, das laut NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

$Me_3SiO_{(1/2)}$	9,7%
$Me_2SiO_{(2/2)}$	64,1%
$Ph_2SiO_{(2/2)}$	19,6%
$PhSiO_{(3/2)}$	6,6%

90 Teile Phenylsiloxan 1, 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® T30), 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $CH_3SiO_{1/2}$-, 50 mol-% $SiO_{4/2}$-, 8 mol-% $C_2H_5OSiO_{3/2}$- und 2 mol-% $HOSiO_{3/2}$-. Dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard), und 1,5 Teile einer 10 Gew.-%igen KOH dispergiert in Polydimethylsiloxan mit Trimethylsiloxy-Endgruppen und einer Viskosität von 1000 mPas werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 28800 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2

Phenylsiloxan 2 ist ein Siliconöl mit einer Viskosität von 200 mm²/s, das laut NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

$Me_3SiO_{(1/2)}$	10,2%
$Me_2SiO_{(2/2)}$	62,2%
$Ph_2Si(OH)O_{(1/2)}$	0,7%
$PhSi(Me)O_{(2/2)}$	7,2%
$Ph_2SiO_{(2/2)}$	13,8%
$PhSi(OH)O_{(2/2)}$	1,1%
$PhSiO_{(3/2)}$	4,8%

90 Teile Phenylsiloxan 2, 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® T30), 5 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 1,5 Teile einer 10 Gew.-%igen KOH dispergiert in Polydimethylsiloxan mit Trimethylsiloxy-Endgruppen und einer Viskosität von 1000 mPas werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 15200 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3

Phenylsiloxan 3 ist ein Siliconöl mit einer Viskosität von 1250 mm²/s, das laut NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

$Me_3SiO_{(1/2)}$	2,9%
$Me_2SiO_{(2/2)}$	34,7%
$Me_2Si(OH)O_{(1/2)}$	0,4%
$PhSi(Me)O_{(2/2)}$	61,0%
$PhSiO_{(3/2)}$	1,0%

87 Teile Phenylsiloxan 3, 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 400 m²/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® T40), 3 Teile eines Polydimethylsiloxans mit endständigen C_{20}-Alkoxygruppen und einer Viskosität von 100 mPas, 5 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 6400 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 4

Phenylsiloxan 4 ist ein Siliconöl mit einer Viskosität von 1000 mm²/s, das laut NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

$Me_3SiO_{(1/2)}$	8,8%
$Me_2SiO_{(2/2)}$	65,3%
$Me_2Si(OH)O_{(1/2)}$	0,5%
$MeSiO_{(3/2)}$	1,5%
$PhSiO_{(3/2)}$	23,9%

88 Teile Phenylsiloxan 4, 2 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® N20), 3,6 Teile eines Polydimethylsiloxans mit endständigen C_{20}-Alkoxygruppen und einer Viskosität von 100 mPas und 2,4 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Anschließend werden 4 Teile einer vorbehandelten, mit Polydimethylsiloxan hydrophobierten gefällten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 90 g/m² (käuflich erhältlich bei Degussa AG,

Deutschland unter der Bezeichnung SIPERNAT® D10) mit dem Dissolver eindispergiert. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 4000 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 5

Phenylsiloxan 5 ist ein Siliconöl mit einer Viskosität von 1000 mm^2/s das laut NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

$Me_3SiO_{(1/2)}$	7,6%
$Me_2SiO_{(2/2)}$	62,4%
$Ph_2SiO_{(2/2)}$	22,9%
$PhSi(OH)O_{(2/2)}$	0,3%
$PhSiO_{(3/2)}$	6,8%

90 Teile Phenylsiloxan 5, 2 Teile einer gefällten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m^2/g (käuflich erhältlich bei der Degussa AG, Deutschland unter der Bezeichnung Sipernat 383 DS) und 3 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m^2/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® T30), 3 Teile eines Polydimethylsiloxans mit endständigen C_{20}-Alkoxygruppen und einer Viskosität von 100 mPas und 2 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 62000 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 6

90 Teile Phenylsiloxan 3, dessen Struktur in Beispiel 3 beschrieben ist, 2 Teile einer vorbehandelten hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m^2/g (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® H2000), 8 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 1,5 Teile einer 10 Gew.-%igen KOH dispergiert in Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPas werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 3200 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 7

90 Teile Phenylsiloxan 3, dessen Struktur in Beispiel 3 beschrieben ist, 8 Teile einer vorbehandelten hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m^2/g (käuflich erhältlich bei Wacker-Chemie GmbH, Deutschland unter der Bezeichnung unter der Bezeichnung HDK® H2000), 2 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen festen Siliconharzes und 1,5 Teile einer 10 Gew.-%igen KOH dispergiert in Polydimethylsiloxan mit Trimethylsiloxy-Endgruppen und einer Viskosität von 1000 mPas werden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 25600 mPas erhalten.

Die so erhaltene Zusammensetzung wurde nun hinsichtlich der Antischaumkennzahl AKZ, des Rührtests und des Tests in der Waschmaschine überprüft. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Antischaumkennzahl AKZ	Rührtest durchschnittliche Schaumhöhe in %	Waschmaschinentest Durchschnittliche Schaumnote
V 1	682	58	3,3[1] 4,9[2]
V 2	1612	75	4,4[1]
V 3	2137	91	3,2[1]
Beispiel 1	82	41	1,9[1]
Beispiel 2	152	52	2,7[1]
Beispiel 3	122	50	1,0[1] 0,7[2]
Beispiel 4	135	45	3,0[1]
Beispiel 5	62	21	0,4[1]
Beispiel 6	212	43	0,7[1]
Beispiel 7	337	55	2,9[1]

[1] mit pulverförmigen Waschmittel

[2] mit Flüssigwaschmittel

Beispiel 8

Prüfung in Schwarzlauge:

Diese Prüfung wurde mit Emulsionen auf Basis der in den Beispielen 1 bis 7 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 beschriebenen Entschäumer durchgeführt. Diese Emulsionen enthalten jeweils 20 Gew.-% Siliconentschäumer, 10 Gew.-% einer Mischung aus Sojaöl, einem ethoxylierten Isotridecylalkohol (HLB-Wert von 11,2), einem ethoxylierten Stearylalkohl (HLB 9,7), Pentaerytrithdistearat und einem Polyethersiloxan als Emulgator sowie 0,3 Gew.-% Formaldehyd als Konservierungsmittel.

400 ml Schwarzlauge (Hardwood aus der Verarbeitung von Birken) wurden in einem 1-l-Messzylinder mit Waschflaschenaufsatz 15 Minuten mit einem Thermostat auf 80°C temperiert. Nach Zugabe von 20 µl der jeweiligen Entschäumeremulsion wurde die Schwarzlauge mit einer Geschwindigkeit von 2,3 l/min umgepumpt. Es

wurde die Zeit t zwischen dem Beginn des Testes und dem Zeitpunkt, wenn der Schaum auf 75 mm gestiegen war, gemessen. Je länger dieser Zeitraum t ist, desto wirksamer ist der Entschäumer.

Tabelle 2

Beispiel	Schwarzlaugentest Zeitraum t in s
V 1	110
V 2	80
V 3	95
Beispiel 1	165
Beispiel 2	130
Beispiel 3	195
Beispiel 4	135
Beispiel 5	205
Beispiel 6	180
Beispiel 7	170

Beispiel 9

90 Teile Phenylsiloxan 3, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, 5 Teile einer pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 400 m^2/g, (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH unter der Bezeichnung HDK® T40) und 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $CH_3SiO_{1/2}$-, 50 mol-% $SiO_{4/2}$-, 8 mol-% $C_2H_5OSiO_{3/2}$- und 2 mol-% $HOSiO_{3/2}$- mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 7900 g/mol werden in Gegenwart von 1500 ppm KOH 4 Stunden auf 150°C erhitzt.

Es werden 100 Teile einer Entschäumerformulierung erhalten. Die werden bei 60°C mit 30 Teilen Sobitanmonstearat (erhältlich unter der Bezeichnung „Span 60" bei Uniqema) und 20 Teile Polyoxyethylen(20)sorbitanmonostearat (erhältlich unter der Bezeichnung „Tween 60" bei Uniqema) vermischt und schrittweise mit 500 Teilen Wasser verdünnt. Zu dieser Mischung werden 2 Teile einer

Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung „Carbopol 934" bei BF Goodrich) gegeben, vermischt und weitere 345 Teile Wasser und 3 Teile eines Konservierungsmittels auf Isothiazolinonbasis (erhältlich unter der Bezeichnung „Acticide MV" bei der Thor-Chemie Speyer, Deutschland) zugegeben. Anschließend wird die Emulsion bei 100 bar mit einem Hochdruckhomogenisator homogenisiert und mit 10 %iger NaOH auf einen pH-Wert von 6-7 eingestellt.
Die erhaltene Entschäumeremulsion war hervorragend geeignet, um wässrige Polymerdispersionen zu entschäumen.

Beispiel 10

90 Teile Phenylsiloxan 3, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, 5 Teile einer pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 400 m²/g, (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH unter der Bezeichnung HDK® T40) und 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $CH_3SiO_{1/2}$-, 50 mol-% $SiO_{4/2}$-, 8 mol-% $C_2H_5OSiO_{3/2}$- und 2 mol-% $HOSiO_{3/2}$- mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 7900 g/mol werden in Gegenwart von 1500 ppm KOH 4 Stunden auf 150°C erhitzt.

35 ml einer 2 %igen Lösung eines hochmolekularen Copolymers aus Acrylsäure, Methacrylsäurestearat und Pentaerythritoldiallylether (im molaren Verhältnis von 100:2:0,3) (die, wenn sie neutralsiert wird, eine Viskosität von 17 500 mm²/s aufweist) wurden in einem Becherglas vorgelegt, und unter intensivem Mischen mit einem Flügelrührer wurden 10 g der o.g. Entschäumerformulierung langsam zugegeben, so dass nach 10 Minuten Rühren eine Emulsion der Entschäumerformulierung in der Polymerlösung vorlag. Unter fortgesetztem Rühren wurden zu dieser Emulsion 88,5 g leichte Soda gegeben und anschließend das Wasser unter fortgesetztem Mischen unter Vakuum entfernt. Danach wurden 0,5 g einer hydrophilen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von

200 m^2/g (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH unter der Bezeichnung HDK® N20) zugemischt.
Es wurde ein weißes, rieselfähiges Pulver erhalten. Dieses wurde mit Erfolg zur Schaumverhinderung in pulverförmigen Waschmitteln oder in pulverförmigen Pflanzenschutzkonzentraten eingesetzt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend
(A) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel

$$R_a(R^1O)_bR^2_cSiO_{(4-a-b-c)/2} \quad (I)$$

aufweist, worin
R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen oder über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundener aromatischer Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^2 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Siliziumatom angebunden ist, bedeutet,
a 0, 1, 2 oder 3 ist,
b 0, 1, 2 oder 3 ist und
c 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c kleiner oder gleich 3 ist und pro Molekül in 1-100 % aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (I) in der Organosiliziumverbindung die Summe a+b+c gleich 2 ist,

(B) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus
(B1) Füllstoffpartikeln und/oder
(B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel

$$R^3_d(R^4O)_eSiO_{(4-d-e)/2} \quad (II),$$

worin
R^3 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
R^4 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
d 0, 1, 2 oder 3 ist und
e 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $d+e \leq 3$ ist und in weniger als 50 % aller Einheiten der Formel (II) im Organopolysiloxanharz die Summe d+e gleich 2 ist,
und gegebenenfalls
(C) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel

$$R^5_g(R^6O)_hSiO_{(4-g-h)/2} \qquad (III),$$

aufweist, worin
R^5 gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,
R^6 gleich oder verschieden sein kann und eine für R^1 angegebene Bedeutung hat,
g 0, 1, 2 oder 3 ist und
h 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $g+h \leq 3$ ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (IV) in der Organosiliziumverbindung die Summe g+h gleich 2 ist.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^2 um den Phenylrest handelt.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosiliziumverbindungen (A) eine Viskosität von 10 bis 1 000 000 mPas bei 25°C haben.

4. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R gleich Methylrest ist.

5. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (B1) um pulverförmige Füllstoffe handelt.

6. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Komponente (B2) um Siliconharze aus Einheiten der Formel (II) handelt, bei denen in weniger als 30% der Einheiten im Harz die Summe d+e gleich 2 ist.

7. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Zusammensetzungen um solche handelt, die
(A) 100 Gewichtsteile einer Organosiliziumverbindung enthaltend Einheiten der Formel (I),
(B) 0,1 bis 30 Gewichtsteile eines Zusatzstoffs ausgewählt aus
(B1) Füllstoffpartikeln und/oder
(B2) Organopolysiloxanharz aus Einheiten der Formel (II),
gegebenenfalls
(C) 1 bis 900 Gewichtsteile Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (III) und
gegebenenfalls
(D) 0 bis 10000 Gewichtsteile wasserunlösliche organische Verbindung
enthalten.

8. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend die Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verfahren zum Entschäumen und/oder zur Schaumverhinderung von Medien, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung

gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dem Medium zugegeben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Mengen von 0,1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-% zum schäumenden Medium zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D19/04 C11D3/00

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 C11D

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)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 741 861 A (OKADA ET AL) 3 May 1988 (1988-05-03) column 2, line 3 - line 35 column 3, line 17 - line 22 column 3, line 32 - line 33 column 5, line 44 - line 49 column 6, line 38 - line 39 column 8, line 55 - line 63	1-5,9,10 6,7
X	EP 0 663 225 A (DOW CORNING CORPORATION) 19 July 1995 (1995-07-19) page 3, line 27 - line 28; claims 1-3,22,23 page 3, line 33 - line 44 page 3, line 54 - line 58	1-5,8-10

-/--

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

[X] 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	Date of mailing of the international search report
30 November 2005	06/12/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hilgenga, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 075 863 A (DOW CORNING S.A) 14 February 2001 (2001-02-14) page 4, line 35 - line 47 page 3, line 8 - line 11 page 7, line 31 - line 35 page 7, line 41 - line 43	6,7
X	WO 2004/018074 A (DOW CORNING CORPORATION;) 4 March 2004 (2004-03-04) page 5, line 2 - line 3 paragraph '0010! paragraph '0030! paragraph '0033!	1,3,5,6, 8-10
X	DE 199 22 915 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH) 23 November 2000 (2000-11-23) page 2, line 33 - line 60 page 4, line 12 - line 53 page 2, line 57	1-7,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008462

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4741861	A	03-05-1988	JP	1575853 C	24-08-1990
			JP	2000084 B	05-01-1990
			JP	61197007 A	01-09-1986
EP 0663225	A	19-07-1995	DE	69414543 D1	17-12-1998
			DE	69414543 T2	06-05-1999
			FI	946110 A	29-06-1995
			NO	945035 A	29-06-1995
			US	2003013808 A1	16-01-2003
EP 1075863	A	14-02-2001	CA	2315589 A1	13-02-2001
			CN	1284546 A	21-02-2001
			JP	2001120905 A	08-05-2001
			US	6521587 B1	18-02-2003
WO 2004018074	A	04-03-2004	AU	2003251711 A1	11-03-2004
			CN	1674967 A	28-09-2005
			EP	1528954 A1	11-05-2005
			US	2005239908 A1	27-10-2005
DE 19922915	A1	23-11-2000	WO	0071624 A1	30-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008462

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
B01D19/04 C11D3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C11D

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 741 861 A (OKADA ET AL) 3. Mai 1988 (1988-05-03)	1-5,9,10
Y	Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 35 Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 22 Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 33 Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 49 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 39 Spalte 8, Zeile 55 - Zeile 63	6,7
X	EP 0 663 225 A (DOW CORNING CORPORATION) 19. Juli 1995 (1995-07-19) Seite 3, Zeile 27 - Zeile 28; Ansprüche 1-3,22,23 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 44 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 58	1-5,8-10

-/--

[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" 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 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 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
30. November 2005	06/12/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Hilgenga, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 075 863 A (DOW CORNING S.A) 14. Februar 2001 (2001-02-14) Seite 4, Zeile 35 - Zeile 47 Seite 3, Zeile 8 - Zeile 11 Seite 7, Zeile 31 - Zeile 35 Seite 7, Zeile 41 - Zeile 43 _____	6,7
X	WO 2004/018074 A (DOW CORNING CORPORATION;) 4. März 2004 (2004-03-04) Seite 5, Zeile 2 - Zeile 3 Absatz '0010! Absatz '0030! Absatz '0033! _____	1,3,5,6, 8-10
X	DE 199 22 915 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH) 23. November 2000 (2000-11-23) Seite 2, Zeile 33 - Zeile 60 Seite 4, Zeile 12 - Zeile 53 Seite 2, Zeile 57 _____	1-7,9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4741861	A	03-05-1988	JP	1575853 C	24-08-1990
			JP	2000084 B	05-01-1990
			JP	61197007 A	01-09-1986
EP 0663225	A	19-07-1995	DE	69414543 D1	17-12-1998
			DE	69414543 T2	06-05-1999
			FI	946110 A	29-06-1995
			NO	945035 A	29-06-1995
			US	2003013808 A1	16-01-2003
EP 1075863	A	14-02-2001	CA	2315589 A1	13-02-2001
			CN	1284546 A	21-02-2001
			JP	2001120905 A	08-05-2001
			US	6521587 B1	18-02-2003
WO 2004018074	A	04-03-2004	AU	2003251711 A1	11-03-2004
			CN	1674967 A	28-09-2005
			EP	1528954 A1	11-05-2005
			US	2005239908 A1	27-10-2005
DE 19922915	A1	23-11-2000	WO	0071624 A1	30-11-2000