

(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  
30. Juli 2009 (30.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/092665 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 77/388 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/050458

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Januar 2009 (16.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 000 140.6 23. Januar 2008 (23.01.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CREMER, Jens  
[DE/DE]; Kleinstrasse 14, 81379 München (DE).

(74) Anwalt: GÖSSMANN, Christoph; Wacker Chemie AG,  
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, 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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE-TERMINATED SILOXANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ISOCYANAT-TERMINIERTER SILOXANE

(57) Abstract: A method for producing isocyanate-terminated siloxanes by the reaction of Si-OH-terminated, optionally branched siloxanes (A), which contain units of the formula (I):  $R_a R^1_b (R^2O) c SiO_{4-a-b-c/2}$  (I), wherein R denotes a monovalent, SiC-bound, optionally substituted hydrocarbon residue, which can be interrupted by oxygen atoms,  $R^1$  denotes a Si-bound hydroxyl group,  $R^2$  can be identical or different and denotes a monovalent, optionally substituted hydrocarbon residue, which can be interrupted by heteroatoms, a is 0, 1, 2, or 3, b is 1, 2, or 3, and c is 0, 1, 2, or 3, with the proviso that the sum  $a+b+c < 3$  and at least one unit with b different from 0 is present, with reactive, optionally protected  $\alpha$ -silanes comprising isocyanate  $(R^2O)_n R^1_m Si-CH_2-NR^3$  (II), wherein  $R^1$  and  $R^2$  have the above meaning,  $R^3$  denotes CO or H-CO-Z, wherein Z denotes a monovalent, optionally substituted hydrocarbon residue, which can be interrupted by heteroatoms, n is 1, 2, or 3 and m is 0, 1, or 2, with the proviso that the sum  $m+n=3$ .

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen durch die Reaktion von Si-OH-terminierten, gegebenenfalls verzweigten Siloxanen (A), die Einheiten der Formel (I) enthalten:  $R_a R^1_b (R^2O) c SiO_{4-a-b-c/2}$  (I), wobei R einen einwertigen, Si-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,  $R^1$  eine Si-gebundene Hydroxylgruppe bedeutet,  $R^2$  gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet, a 0, 1, 2 oder 3 ist, b 1, 2 oder 3 ist und c 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b+c < 3$  ist und mindestens eine Einheit mit b verschieden von 0 anwesend ist, mit reaktiven, gegebenenfalls geschützten Isocyanat-aufweisenden  $\alpha$ -Silanen  $(R^2O)_n R^1_m Si-CH_2-NR^3$  (II) umgesetzt, wobei  $R^1$  und  $R^2$  die obige Bedeutung haben,  $R^3$  CO oder H-CO-Z bedeutet, wobei Z einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet, n 1, 2 oder 3 ist und m 0, 1, oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe  $m+n=3$  ist.

WO 2009/092665 A1

**Verfahren zur Herstellung Isocyanat-terminierter Siloxane**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Isocyanat-terminierter Siloxane.

5

Isocyanat-terminierte Siloxane sind wertvolle Ausgangsmaterialien, da sie die Eigenschaften von Siloxanen mit der hohen Reaktivität von Isocyanaten kombinieren und somit für die Herstellung von siliconhaltigen Polyurethanen oder -harnstoffen geeignet sind.

10

Der aktuelle Stand der Technik beschreibt vielfältige Methoden zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen wie in folgenden Literaturstellen angegeben:

15

US 3170891 beschreibt die Herstellung Isocyanat-terminierter Siloxane durch die Hydrosililyierung von ungesättigten Isocyanaten mit Si-H-terminierten Siloxanen. Nachteilig sind jedoch die hohen Rohstoffkosten, die durch die Verwendung der Si-H-Siloxane als auch des benötigten Platinkatalysators resultieren. Darüber hinaus ist die Reaktion nicht quantitativ und durch die Entstehung zahlreicher Nebenprodukte charakterisiert.

20

US 3179622 beschreibt die Synthese aus Amin- oder Carbinol-funktionalisierten Siloxanen und Diisocyanaten. Die so erhaltenen Isocyanat-terminierten Siloxane sind jedoch nicht vollständig frei von den giftigen monomeren Diisocyanaten. Darüber hinaus weisen diese Siloxane auch Harnstoff- oder Urethaneinheiten in der Kette auf, die sich nachteilig auf die Viskosität und Lagerstabilität dieser Materialien auswirken.

25

30

US 5886205 beschreibt die Darstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen mittels Pyrolyse von Urethanen-Siloxanen, die durch die Reaktion von Amin-funktionalisierten

35

Siloxanen mit Diorganocarbonaten erhalten worden sind. Aufgrund der relativ drastischen Reaktionsbedingungen führt diese Synthese zu einer Reihe von Nebenprodukten.

In abgewandelter Form beschäftigt sich JP 2001-48855 mit dieser Synthese. Durch die Verwendung von Diarylacarbonaten werden zwar hohe Ausbeuten an Isocyanat-terminierten Siloxanen erhalten, jedoch sind die Reaktionszeiten sehr lang und hochmolekulare Siloxane sind mit dieser Methode nur sehr schwer zugänglich.

Eine direkte Synthese der Isocyanat-terminierten Siloxane mittels Phosgenierung entsprechender Amin-funktionalisierter Siloxane ist aufgrund des bei der Reaktion freiwerdenden HCl's nicht möglich. Gemäß US 5886205 führt diese starke Säure während der Reaktion zum Abbau der Siloxankette. Ein Abfangen des HCl's mittels tertiären Aminen als Basen wie es in der japanischen Veröffentlichung 5-5713 (1993) beschrieben ist, ist im technischen Maßstab nicht praktikabel.

EP 1780213 beschreibt ein zweistufiges Herstellungsverfahren von Isocyanat-terminierten Siloxanen, in dem zunächst Amin-funktionalisierte Siloxane mit Carbonyl-bis-azoliden zu Siloxan-Harnstoff-Azoliden umgesetzt werden. Diesen werden dann anschließend thermisch zu den entsprechenden Isocyanat-terminierten Siloxanen pyrolysiert. Nachteilig ist das zweistufige Verfahren, welches darüber hinaus teure Rohstoffe benötigt.

Aufgabe der Erfindung war deshalb die Entwicklung eines Verfahrens, welches einen schnellen und kostengünstigen Zugang zu Isocyanat-terminierten Siloxanen ermöglicht.

In WO 03/18658 und WO 03/14226 werden zur Funktionalisierung von Organopolysiloxanen sowie organischen Polymeren funktionalisierte Alkoxysilane eingesetzt, die sich dadurch

auszeichnen, dass die Alkoxysilylgruppe durch einen Methylenspacer von einem Heteroatom, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, getrennt ist und durch die räumliche Nähe dieser beiden Gruppen die Reaktivität der Silane bezüglich Hydrolyse und Kondensation der Silyleinheit erheblich gesteigert ist. Die erhöhte Reaktivität derartiger sog. „ $\alpha$ -Silane“ mit Methylenspacer ist auch in Monatsh. Chem. 2003, 134, 1081-1092 beschrieben.

Bislang sind derartige hochreaktive  $\alpha$ -Silane eingesetzt worden, um silanfunktionelle (Pre-)Polymere herzustellen, die eine entsprechend erhöhte Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit aufweisen und somit zur Herstellung von luftfeuchtigkeitshärtenden Massen geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen durch die Reaktion von Si-OH-terminierten, gegebenenfalls verzweigte Siloxanen (A), die Einheiten der Formel (I) enthalten:



wobei

R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls

substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

$R^1$  eine Si-gebundene Hydroxylgruppe bedeutet,

$R^2$  gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch

Heteroatome unterbrochen sein kann, 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  $a+b+c \leq 3$  ist und mindestens

eine Einheit mit b verschieden von 0 anwesend ist,

mit reaktiven, gegebenenfalls geschützten Isocyanat-  
aufweisenden  $\alpha$ -Silanen



- 5 umgesetzt, wobei  
 $R^1$  und  $R^2$  die obige Bedeutung haben  
 $R^3$  CO oder H-CO-Z bedeutet,  
wobei Z einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein  
10 kann, bedeutet  
n 1, 2 oder 3 ist und  
m 0, 1, oder 2 ist,  
mit der Maßgabe, dass die Summe  $m+n=3$  ist.

- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff  
Siloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane  
mitumfasst werden.  
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Si-OH-terminierte,  
gegebenenfalls verzweigte Siloxane (A) eingesetzt, die  
20 Einheiten der Formel (I) enthalten:



wobei

- 25 R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls  
substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch  
Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,  
 $R^1$  eine Si-gebundene Hydroxylgruppe bedeutet,  
 $R^2$  gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,  
30 gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch  
Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet,  
a 0, 1, 2 oder 3 ist,  
b 1, 2 oder 3 ist und  
c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b+c \leq 3$  ist und mindestens eine Einheit mit  $b$  verschieden von 0 anwesend ist.

Beispiele für 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; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Beispiel für eine Si-gebundene Hydroxylgruppe  $R^1$  ist eine Silanolgruppe.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste  $R^2$  sind Methoxymethylenreste, Ethoxymethylenreste, Dimethylaminomethylen und Diethylaminomethylen.

Bevorzugt handelt es sich um einen Methoxymethylenrest.

Beispiele für Z 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; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest, bevorzugt sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butylrest, besonders bevorzugt ist der Methylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^2$  um einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die Siloxane (A) werden im erfindungsgemäßen Verfahren mit reaktiven  $\alpha$ -Silanen der Formel



umgesetzt, wobei

$R^1$  und  $R^2$  die obige Bedeutung haben,

n 1, 2 oder 3 ist und

m 0, 1, oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $m+n=3$  ist.

Bei der Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen der Formel (II) werden damit direkt NCO-terminierte Siloxane (B) erhalten.

- 5 In der bevorzugten Ausführung dieses Verfahrens wird als  $\alpha$ -Silan Methoxy-dimethyl-(methylisocyanato)-silan eingesetzt.

In einer weiteren Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Siloxane (A) mit reaktiven, geschützten  $\alpha$ -Silanen  
10 der Formel



umgesetzt, wobei

$R^1$  und  $R^2$  die obige Bedeutung haben,

- 15 n 1, 2 oder 3 ist und

m 0, 1, oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $m+n=3$  ist und

Z einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten

- 20 Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet.

Bei der Umsetzung mit den geschützten  $\alpha$ -Silanen der Formel

(III) werden geschützte, Isocyanat-terminierte Siloxane (B1)

erhalten. Diese Siloxane (B1) können anschließend unter

- 25 thermischer Belastung zu den entsprechenden freien NCO-

terminierten Siloxanen (B) unter Freisetzung der Schutzgruppe  
pyrolysiert werden.

Die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen der Formel

- 30 (II) erfolgt bevorzugt in Gegenwart einer Brönstedt-Säure.

Beispiel für geeignete Säuren sind z.B. Phosphorsäure,

Monoisopropylphosphat, Dibutylphosphat, Toluolsulfonsäure oder  
Methylsulfonsäure.

- 35 Bevorzugt ist die Verwendung von Phosphorsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Gegenwart von Phosphorsäure durchgeführt.

- 5 Die  $\alpha$ -Silane werden bezogen auf die Si-gebundenen Hydroxylgruppen  $R^1$  der Siloxane (A) in Mengen von 50 mol-% bis 200 mol-%, bevorzugt 75 mol-% bis 150 mol-%, insbesondere 90 mol-% bis 120 mol-% eingesetzt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die  $\alpha$ -Silane  
10 bevorzugt in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Si-gebundenen Hydroxylgruppen  $R^1$  der Siloxane (A) verwendet.

Die verwendete Säure wird dabei vorzugsweise in Mengen bezüglich des Siloxans (A) von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt  
15 0,01 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% zugegeben.

Die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von -50 °C bis 120 °C, bevorzugt  
20 -30 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt 0 °C bis 60 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.

- 25 Die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen wird durch das Anlegen eines Unterdrucks beschleunigt. Die Reaktion wird bevorzugt bei einem angelegten Vakuum von 0,1 mbar bis 1000 mbar, besonders bevorzugt 1 mbar bis 500 mbar und ganz besonders bevorzugt bei 10 mbar bis 300 mbar durchgeführt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei 250 mbar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart eines  
35 Lösungsmittels (L) durchgeführt werden, welches gegenüber der

Reaktion mit Isocyanaten und Alkoxysilanen inert ist.  
Beispiele für geeignete Lösungsmittel (L) sind Ether,  
insbesondere aliphatische Ether, wie Dimethylether,  
Diethylether, Methyl-*t*-butylether, Diisopropylether, Dioxan  
5 oder Tetrahydrofuran, Ester, insbesondere aliphatische Ester,  
wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ketone, insbesondere  
aliphatische Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Amide  
wie DMF, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol,  
aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Cyclopentan,  
10 Hexan, Cyclohexan, Heptan, Chlorkohlenwasserstoffe wie  
Methylenchlorid oder Chloroform.

Das Lösungsmittel wird dabei bezogen auf das Siloxan (A) in 0  
Gew.-% bis 1000 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-% bis 500  
15 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-% bis 100 Gew.-% dem  
Reaktionsgemisch beigegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt  
lösungsmittelfrei durchgeführt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass  
Isocyanat-terminierte Siliconöle in einem einstufigen Prozess  
direkt erhalten werden können.

25 Darüber hinaus hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil,  
dass kostengünstige Rohstoffe verwendet werden können.

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

angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.

**Beispiel 1:**

5

In einem ausgeheizten 100 ml Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 11,73 g (90,9 mmol) Isocyanatomethyl-methoxy-dimethyl-silan und 100 mg wasserfreie Phosphorsäure vorgelegt. Im Anschluss daran wurden 50,00 g eines linearen Siloxans der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{-SiO}}_{14}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$  bei 10 Raumtemperatur und einem Vakuum von 250 mbar langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 30 min nachgerührt, so dass schließlich 58,8 g des NCO-terminierten Siloxans erhalten werden konnten.

15

**Beispiel 2:**

In einem ausgeheizten 100 ml Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 4,30 g (33,3 mmol) Isocyanatomethyl-methoxy-dimethyl-silan und 100 mg wasserfreie Phosphorsäure 20 vorgelegt. Im Anschluss daran wurden 50,00 g eines linearen Siloxans der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{-SiO}}_{39}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$  bei Raumtemperatur und einem Vakuum von 250 mbar langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch 25 noch weitere 30 min nachgerührt, so dass schließlich 53,2 g des NCO-terminierten Siloxans erhalten werden konnten.

**Beispiel 3:**

In einem ausgeheizten 100 ml Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 14,63 g (90,9 mmol) [(Methoxy-dimethyl-silanyl)-methyl]-carbaminsäure-methylester und 100 mg wasserfreie Phosphorsäure vorgelegt. Im Anschluss daran wurden 50,00 g eines linearen Siloxans der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{14}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$  bei Raumtemperatur und einem Vakuum von 250 mbar langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 30 min nachgerührt, so dass schließlich 61,7 g des Methylcarbammat-geschützten Siloxans erhalten werden konnten.

**Beispiel 4:**

In einem ausgeheizten 100 ml Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 5,36 g (33,3 mmol) [(Methoxy-dimethyl-silanyl)-methyl]-carbaminsäure-methylester und 100 mg wasserfreie Phosphorsäure vorgelegt. Im Anschluss daran wurden 50,00 g eines linearen Siloxans der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{39}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$  bei Raumtemperatur und einem Vakuum von 250 mbar langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 30 min nachgerührt, so dass schließlich 54,4 g des Methylcarbammat-geschützten Siloxans erhalten werden konnten.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen durch die Reaktion von Si-OH-terminierten,  
 5 gegebenenfalls verzweigten Siloxanen (A), die Einheiten der Formel (I) enthalten:



10 wobei

R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

R<sup>1</sup> eine Si-gebundene Hydroxylgruppe bedeutet,

15 R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 1, 2 oder 3 ist und

20 c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b+c \leq 3$  ist und mindestens eine Einheit mit b verschieden von 0 anwesend ist, mit reaktiven, gegebenenfalls geschützten Isocyanat-aufweisenden  $\alpha$ -Silanen



umgesetzt, wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obige Bedeutung haben,

R<sup>3</sup> CO oder H-CO-Z bedeutet,

30 wobei Z einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeutet

n 1, 2 oder 3 ist und

m 0, 1, oder 2 ist,

35 mit der Maßgabe, dass die Summe  $m+n=3$  ist.

2. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als  $\alpha$ -Silan Methoxy-dimethyl-(methyilisocyanato)-silan eingesetzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen der Formel (II) in Gegenwart einer Brönstedt-Säure erfolgt.

4. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Brönstedt-Säure um Phosphorsäure, Monoisopropylphosphat, Dibutylphosphat, Toluolsulfonsäure oder Methylsulfonsäure oder deren beliebige Mischungen handelt.

5. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Brönstedt-Säure in Mengen, bezogen auf das Siloxan (A), von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C erfolgt.

7. Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-terminierten Siloxanen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Siloxane (A) mit den  $\alpha$ -Silanen bei einem angelegten Vakuum von 0,1 mbar bis 800 mbar erfolgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/050458

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/388

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)  
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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 03/018658 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; SCHINDLER WOLFRAM [DE]; STANJEK VOLKE) 6 March 2003 (2003-03-06) | 1                     |
| Y         | claim 1; example 5                                                                                                | 1-7                   |
| Y         | DE 10 2005 032948 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 18 January 2007 (2007-01-18)                               | 1-7                   |
|           | table 1                                                                                                           |                       |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier 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.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

14 April 2009

Date of mailing of the international search report

27/04/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, Ralf

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/050458

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03018658 A                             | 06-03-2003          | CN 1639219 A               | 13-07-2005          |
|                                           |                     | EP 1421129 A1              | 26-05-2004          |
|                                           |                     | JP 4099451 B2              | 11-06-2008          |
|                                           |                     | JP 2005501146 T            | 13-01-2005          |
|                                           |                     | PL 366789 A1               | 07-02-2005          |
|                                           |                     | US 2004204539 A1           | 14-10-2004          |
| DE 102005032948 A1                        | 18-01-2007          | WO 2007006491 A2           | 18-01-2007          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050458

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. C08G77/388

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 03/018658 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; SCHINDLER WOLFRAM [DE]; STANJEK VOLKE) 6. März 2003 (2003-03-06) | 1                  |
| Y          | Anspruch 1; Beispiel 5<br>-----                                                                                   | 1-7                |
| Y          | DE 10 2005 032948 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE])<br>18. Januar 2007 (2007-01-18)<br>Tabelle 1<br>-----      | 1-7                |

☐ 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 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

14. April 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, Ralf

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/050458

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 03018658 A                                      | 06-03-2003                    | CN 1639219 A                      | 13-07-2005                    |
|                                                    |                               | EP 1421129 A1                     | 26-05-2004                    |
|                                                    |                               | JP 4099451 B2                     | 11-06-2008                    |
|                                                    |                               | JP 2005501146 T                   | 13-01-2005                    |
|                                                    |                               | PL 366789 A1                      | 07-02-2005                    |
|                                                    |                               | US 2004204539 A1                  | 14-10-2004                    |
| DE 102005032948 A1                                 | 18-01-2007                    | WO 2007006491 A2                  | 18-01-2007                    |