

(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
12. Juni 2008 (12.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/068175 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/18 (2006.01)

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker Chemie AG,
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/062935

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, 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, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2007 (28.11.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 057 118.5
4. Dezember 2006 (04.12.2006) DE

(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,
MT, 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).

(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): BAUMANN, Frank
[DE/DE]; Ponlach 36, 84529 Tittmoning (DE). STAN-
JEK, Volker [DE/DE]; Nelkenweg 5, 84539 Ampfing
(DE). FREY, Thomas [DE/DE]; Lilienweg 20, 84489
Burghausen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ISOCYANATOORGANOSILANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATOORGANOSILANEN

(57) Abstract: The invention provides a process for cleaving carbamate-functional silane (C) to isocyanate-functional silane (I) and alcohol, in which a) the liquid, carbamate-functional silane (C) is heated under the action of a catalyst (K) in an evaporation unit under a pressure of more than 100 mbar, and b) the isocyanate-functional silane (I) formed in this process is evaporated.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Spaltung von carbamatfunktionellem Silan (C) zu isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol, bei dem a) das flüssige carbamatfunktionelle Silan (C) unter Einwirkung eines Katalysators (K) in einer Verdampfungseinheit unter einem Druck von über 100 mbar erhitzt wird, und b) das dabei entstehende isocyanatfunktionelle Silan (I) verdampft wird.



WO 2008/068175 A1

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoalkylsilanen.

5

Es besteht seit geraumer Zeit ein großes Interesse an einer wirtschaftlichen Methode zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die genannten Verbindungen sind von hoher wirtschaftlicher

10 Bedeutung.

15

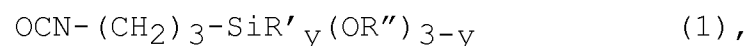
Isocyanatosilane können beispielsweise als Haftvermittler zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien verwendet werden. Vor allem aber werden Isocyanatoorganosilane industriell zur Terminierung von organischen Polyolen z.B. Polyetherpolyolen, Polyurethanen, Polyestern oder Poly-(meth-)acrylaten eingesetzt. Die resultierenden alkoxysilan-

terminierten Prepolymere härten bei Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit aus und werden u.a. als Kleb- und Dichtstoffe

20 oder auch als Lackharze bzw. als Lackharzbestandteile eingesetzt.

25

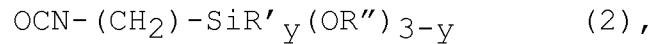
Im Stand der Technik werden dabei zumeist herkömmliche γ -Isocyanatopropylsilane der allgemeinen Formel (1) verwendet



wobei R' und R'' Alkylreste und y eine Zahl von 0-3, bevorzugt 3 oder 2, darstellen.

30

In jüngerer Zeit richtet sich jedoch ein besonderes Interesse auf die sogenannten α -Isocyanatomethylsilane der allgemeinen Formel (2)



wobei R' und R'' und y die oben angegebenen Bedeutungen
5 aufweisen.

Diese α -Isocyanatomethylsilane zeichnen sich durch eine besonders hohe Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit aus und sind zur Herstellung von alkoxyorganosilanterminierten Prepolymeren mit hoher aber regulierbarer Härtungsgeschwindigkeit geeignet
10 (beschrieben z.B. in EP 1 421 129). Zudem können die entsprechenden α -organosilanterminierten Prepolymere auch ohne die unter toxikologischen Gesichtspunkten umstrittenen Zinnkatalysatoren vernetzt werden (beschrieben u.a. in EP 1 421
15 129).

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen bekannt. So wird in EP 1 010 704 ein Verfahren zur Herstellung von γ -Isocyanatoorganosilanen
20 beschrieben, bei dem Carbamatoorganosilane in einer kombinierten Spalt- und Rektifizierkolonne bei Drücken von vorzugsweise 40-80 mbar zu den entsprechenden Isocyanatoorganosilanen gespalten werden. Der flüssigen Phase wird dabei Zinn-IV-chlorid als Katalysator zugesetzt.

Nachteilig an diesem Prozess sind dessen sehr niedrige Umsatzraten, die zudem einen hohen apparativen Aufwand zur Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte erforderlich machen. Deshalb wird dieses Verfahren bis heute technisch nicht
25 angewendet.

30 In DE 101 08 543 wird die Herstellung von Isocyanatoorganosilanen aus den entsprechenden Carbamatoorganosilanen und Alkyl- oder Vinylchlorsilanen beschrieben. Auch dieses

Verfahren hat sich als ungeeignet für eine technische Produktion erwiesen und wird daher bis heute nicht eingesetzt.

Aus EP 0 649 850 ist ein Verfahren bekannt, bei dem

- 5 Carbamatoorganosilane thermisch zu Isocyanatoorganosilanen und Methanol gespalten werden. Die Spaltung findet dabei in der Gasphase unter Normal- oder reduziertem Druck statt. Die Reaktion wird bevorzugt in einem Röhrenreaktor durchgeführt, in dem das verdampfte Carbamatosilan auf Temperaturen erhitzt
- 10 wird, die deutlich über der Verdampfungstemperatur dieses Silans liegen. Eine Verbesserung dieses Verfahrens, bei dem die Carbamatspaltung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators durchgeführt wird, ist zudem aus EP 1 343 793 bekannt.
- Nachteilig an diesen Verfahren sind u.a. die hohe thermische
- 15 Belastung des hochreaktiven Reaktionsproduktes sowie der hohe technische und energetische Aufwand.

- Die thermische Spaltung von Carbamatoorganosilanen zu Isocyanatoorganosilanen und Methanol wird zudem in US 6,008,396
- 20 beschrieben. Hier werden Carbamatoorganosilane in inerten heißen Medien unter Abspaltung von Alkohol in die korrespondierenden Isocyanatosilane umgewandelt, welche dann direkt destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Auch bei diesem Verfahren werden die Reaktionsprodukte hohen
- 25 thermischen Belastungen ausgesetzt. Zudem können sich Nebenprodukte und Verunreinigungen in dem inerten Medium akkumulieren.

- Ein weiteres Verfahren, bei dem die Isocyanatoorganosilane
- 30 unter Einwirkung von Mikrowellen hergestellt werden, ist in WO 2005/056564 beschrieben. In WO 2005/055974 schließlich wird dieses Mikrowellenverfahren in Kombination mit fluidisierenden

Feststoffpartikeln beschrieben. Auch dieses Verfahren ist mit einem hohen technischen Aufwand verbunden.

Aufgabe war daher die Entwicklung eines wesentlich einfacheren und technisch problemlos umsetzbaren Verfahrens, mit dem sich Isocyanatoalkylsilane, insbesondere Isocyanatoalkylsilane der Formeln (1) und (2) in hohen Ausbeuten herstellen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Spaltung von carbamatfunktionellem Silan (C) zu isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol, bei dem

- a) das flüssige carbamatfunktionelle Silan (C) unter Einwirkung eines Katalysators (K) in einer Verdampfungseinheit unter einem Druck von über 100 mbar erhitzt wird, und
- b) das dabei entstehende isocyanatfunktionelle Silan (I) verdampft wird.

Einen wichtigen Aspekt der Erfindung stellt die Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion in einem flüssigen Film mit dünnen Schichtdicken dar, der eine zügige Verdampfung des gebildeten isocyanatfunktionellen Silans (I) sowie des als zweitem Spaltprodukt gebildeten Alkohols erlaubt. Diese zügige Verdampfung verhindert nicht nur, daß sich in der Katalysator (K)-haltigen flüssigen Phase ein Gleichgewicht einstellen und die Reaktion damit zum Stillstand kommen kann. Die Entfernung des isocyanatfunktionellen Silans (I) verhindert gleichzeitig, daß dieses durch Folgereaktionen, z.B. durch eine Isocyanuratbildung, abgebaut werden kann.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Spaltung von carbamatfunktionellem Silan (C) zu isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol, bei dem

- a) das flüssige carbamatfunktionelle Silan (C) unter Einwirkung eines Katalysators (K) in einem flüssigen Film (F) mit einer Schichtdicke von maximal 5 cm und unter einem Druck von mindestens 80 mbar erhitzt wird, und
- 5 b) das dabei entstehende isocyanatfunktionelle Silan (I) verdampft wird.

Die bevorzugte Schichtdicke des flüssigen Films (F) liegt dabei bevorzugt bei maximal 2 cm, besonders bevorzugt bei

10 Schichtdicken von maximal 1 cm, wobei Schichtdicken von maximal 0,5 cm oder sogar von maximal 0,3 cm besonders vorteilhaft sind.

Üblicherweise ist der gleichzeitig entstehende Alkohol nicht

15 wesentlich schwerer oder leichter flüchtig als das isocyanatfunktionelle Silan (I) und wird dann gemeinsam mit diesem verdampft.

Es kann, wenn auch nicht erwünscht, ein Teil des eingesetzten carbamatfunktionellen Silans (C) mit verdampft werden.

20

Bevorzugt wird das verdampfte Reaktionsprodukt danach direkt fraktioniert kondensiert, wobei gegebenenfalls vorhandener Alkohol vorzugsweise gasförmig abgetrennt und das isocyanatfunktionelle Silan (I) und das gegebenenfalls

25 vorhandene carbamatfunktionelle Silan (C) gemeinsam oder gegebenenfalls auch nacheinander getrennt kondensiert wird. Durch die Abtrennung des Alkohols wird eine Rückreaktion des gebildeten isocyanatfunktionellen Silans (I) verhindert. Bevorzugt findet die Abtrennung des Alkohols in einem Kühler

30 oder einer einfachen Trennsäule statt, in der der Alkohol gasförmig abgezogen wird und Silane (I) und (C) gemeinsam auskondensiert werden.

Bei der Verdampfungseinheit handelt es sich vorzugsweise um einen Dünnschicht-, Fallfilm- oder Kurzwegverdampfer. Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße Spaltung der carbamatfunktionellen Silane (C) in einem konventionellen Dünnschichtverdampfer durchgeführt. Dieser wird vorzugsweise mit einer Wandtemperaturen $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $>220\text{ }^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt mit Wandtemperaturen $>260\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben. Dabei werden vorzugsweise mehr als 10 % und besonders bevorzugt mehr als 20 % des in den Dünnschichtverdampfer eingebrachten Materials verdampft. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden nochmals deutlich höhere Verdampfungsraten von über 30 %, bzw. sogar über 50 % erreicht. Das verdampfte Material stellt dabei vorzugsweise eine Mischung aus unzersetztem carbamatfunktionellem Silan (C), isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol dar. Bevorzugt besteht das verdampfte Material zu mindestens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-% aus dem jeweiligen isocyanatfunktionellen Silan (I).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verdampfung bevorzugt bei Drücken $>100\text{ mbar}$ durchgeführt, wobei Drücke $>200\text{ mbar}$ bzw. $>500\text{ mbar}$ besonders bevorzugt werden. Um eine möglichst hohe Verdampfungstemperatur und damit möglichst hohe Umsatzraten zu erreichen, wird die Verdampfung vorzugsweise jedoch ganz ohne Vakuum - also bei Atmosphärendruck - oder sogar bei einem leichten Überdruck durchgeführt, wobei ein Druckbereich von 1-2 bar besonders bevorzugt wird. Bei einer weiteren Ausführung der Erfindung wird die Verdampfung vorzugsweise bei Drücke $>2\text{ bar}$ oder sogar bei Drücken $>3\text{ bar}$ durchgeführt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird während des Verdampfungsvorganges ein inerter Gasstrom, z.B aus

Argon, Wasserstoff oder Stickstoff durch diese Verdampfungseinheit geleitet. Dieser wird vorzugsweise vor der Einleitung in die Verdampfungseinheit auf Temperaturen von bevorzugt $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt auf Temperaturen $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder sogar auf Temperaturen $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der erhitzte Trägergasstrom unterstützt dabei die Erwärmung und Verdampfung des Reaktionsgemisches. Als Gas wird Stickstoff bevorzugt.

Gasstrom und Flüssigkeitsstrom können in der Verdampfungseinheit in gleicher wie auch in entgegengesetzter Richtung, d.h. im Gleich- wie auch im Gegenstrom geführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch eine Fahrweise im Gegenstromprinzip bevorzugt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das carbamatfunktionelle Silan (C) vor der Einleitung in die Verdampfungseinheit vorerwärmt. Dabei wird es bevorzugt auf Temperaturen $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt auf Temperaturen $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere auf Temperaturen $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Diese Vorerwärmung beschleunigt die weitere Erwärmung der Reaktionsmischung in der Verdampfungseinheit auf die die maximale Reaktions- und Verdampfungstemperatur.

Beim Katalysator (K) kann es sich um einen in ein Festbett in der Verdampfungseinheit eingebetten Katalysator handeln, wobei das Festbett beispielsweise an der Wand des Dünnschichterverdampfers angebracht ist. Bevorzugt handelt es sich um einen Katalysator, der dem carbamatfunktionellen Silan (C) zugemischt wird. Besonders bevorzugt ist der Katalysator (K) flüssig oder aber im carbamatfunktionellen Silan (C) löslich. D.h. bevorzugt handelt es sich um eine homogene Katalyse. Bevorzugte Katalysatoren (K) stellen dabei sämtliche Verbindungen dar, die - insbesondere in der PU-Chemie - auch

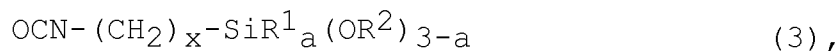
zur Katalyse von Kondensationsreaktionen von Isocyanaten und Alkoholen verwendet werden. Beispielhaft seien hier die üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat,

- 5 Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc. genannt. Ebenso können auch zweiwertige Zinnkatalysatoren wie Zinndiacetat- oder Zinndilaurat verwendet werden. Des Weiteren können auch Bismutkatalysatoren, z.B. der Borchhi-Katalysator, Titanate, 10 z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N- 15 Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phosphorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-) 20 Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren (K) geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt werden nicht bzw. nur wenig flüchtige Katalysatoren, insbesondere die oben genannten Metallkomplexe eingesetzt, wobei Zinn (IV), Zinn 25 (II) und Eisen (III)-Komplexe besonders bevorzugt werden. Der Katalysator (K) wird dabei bevorzugt in Konzentrationen von 1 - 10 000 ppm eingesetzt, wobei Konzentrationen von 10 - 5 000 ppm bzw. 100 - 2 000 ppm besonders bevorzugt werden.

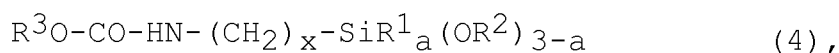
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator (K) und carbamatfunktionelles Silan (C) enthaltender Sumpfablauf aus dem Dünnschichtverdampfer mit frischem carbamatfunktionellem Silan (C) vermischt und erneut

im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Gegebenenfalls können zuvor Teile des Sumpfablaufes aus dem Prozess ausgeschleust werden, um eine Akkumulation von Nebenprodukten und/oder Verunreinigungen zu verhindern. Ebenso kann auch
 5 frischer Katalysator (K) ergänzt werden. Auf diese Weise wird der Katalysator (K) vollständig oder aber zumindest zu großen Teilen recycliert. D.h. selbstverständlich können auch katalytische wirkende Ab- bzw. Umbauprodukte, die sich aus dem ursprünglich zugesetzten Katalysator (K) während
 10 vorangegangener Dünnschichterdurchläufe gebildet haben, als Katalysator (K) dienen.

Bevorzugt wird im erfindungsgemässen Verfahren isocyanatfunktionelles Silan (I) der allgemeinen Formel (3)



ausgehend von carbamatfunktionellem Silan(C) der allgemeinen Formel (4)



hergestellt, wobei

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-,
 25 Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Acyl, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

x Werte von 1-8 und

a die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Als Reste **R¹** werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten **R²** und **R³** handelt es sich bevorzugt Acetyl und besonders bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen. Vorzugsweise sind die Reste **R²** und **R³** identisch. Bei **a** handelt es sich bevorzugt um 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt um 0 oder 1. Die Variable **x** steht bevorzugt für 1 oder 3 wobei ein Wert von 1 - d.h. die Herstellung von α -Isocyanatomethylsilanen - besonders bevorzugt wird.

Insbesondere zur Herstellung von α -Isocyanatomethylsilanen (I) ist das erfindungsgemäße Verfahren überraschend gut geeignet. Diese Silane (I) können auf Grund einer höheren Spalttemperatur der korrespondierenden Carbamatosilane (C) mit den Verfahren entsprechend des Standes der Technik vergleichsweise schlecht hergestellt werden.

Die Aufreinigung der erfindungsgemäß hergestellten isocyanatfunktionellen Silane (I) erfolgt bevorzugt durch einen oder mehrere Destillationsschritte. Bevorzugt werden die isocyanatfunktionellen Silane (I) während ihrer Aufreinigung ausschließlich unter Schutzgas gehandhabt werden, um eine möglichst hohe Lagerstabilität dieser Silane zu gewährleisten. Die Schutzgasatmosphäre weist dabei vorzugsweise einen Wassergehalt von unter 1000 ppm auf, wobei ein Wassergehalt von unter 250 ppm besonders bevorzugt wird. Als Schutzgas wird bevorzugt getrocknete Luft, Stickstoff oder Edelgase verwendet, wobei Stickstoff besonders bevorzugt wird.

Beispiele:

Beispiel 1:

α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan (GENIOSIL® XL 65 der Wacker Chemie AG) wird mit 0,5 Gew.-% Dibutylzinndilaurat versetzt. Die erhaltene Mischung wird in einem induktiv geheizten Rohr auf ca. 130°C erwärmt

- 5 • Induktive Carbamatvorheizung mit ca. 2,2 KW
und in einem Dünnschichtverdampfer mit den folgenden technischen Daten

- Verdampferfläche: 0,25 m²
- Elektrische Wendelheizung mit ca. 6 KW

10 unter den folgenden Bedingungen verdampft:

- Druck: 1,1 bar (absolut)
- Wandtemperatur des Dünnschichters: 275°C
- Verhältnis Destillat/Sumpfablauf: 26 kg / 6 kg

Anschließend wird der Dampf in einen geeigneten Kühler
15 geleitet, in dem ein aus Carbamato- und Isocyanatosilan bestehendes Silangemisch auskondensiert wird, während das entstandene Methanol gasförmig abgetrennt wird. Es wird ein Silangemisch erhalten, das ca. 83 Mol-% α -Isocyanatomethyl-dimethoxymethylsilan und 17 Mol-% α -Carbamatomethyl-
20 dimethoxymethylsilan enthält.

Der Sumpfablauf des Dünnschichters besteht aus reinem α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan. Neben- oder Abbauprodukte entstehen in Mengen <<5 Gew.-%.

25 **Vergleichsbeispiel 2:**

Reines α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan wird in dem in Beispiel 1 beschriebenen Dünnschichtverdampfer ohne Katalysatorzusatz verdampft. Ob der ausbleibenden chemischen Reaktion müssen die Bedingungen der Verdampfung etwas variiert
30 werden:

- Druck: 1,1 bar (absolut)
- Wandtemperatur des Dünnschichters: 320°C bis 340°C

- Verhältnis Destillat/Sumpfablauf: 26 kg /6 kg

Die Aufarbeitung der Dampfphase erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wird ein Silangemisch erhalten, das ca. 16 Mol-% α -Isocyanatomethyl-dimethoxymethylsilan und 84 Mol-% α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan enthält

Vergleichsbeispiel 3:

α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan (GENIOSIL® XL 65 der Fa. Wacker) wird mit 0,5 Gew.-% Dibutylzinndilaurat versetzt und in dem in Beispiel 1 beschriebenen Dünnschichtverdampfer im Vakuum verdampft. Ob der ausbleibenden chemischen Reaktion müssen die Bedingungen der Verdampfung etwas variiert werden:

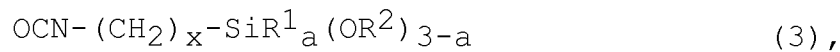
- Druck: 5 mbar
- Wandtemperatur des Dünnschichters: 220 °C
- Verhältnis Destillat/Sumpfablauf: 50/50

Die Aufarbeitung der Dampfphase erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wird ein Silangemisch erhalten, das ca. 3 Mol-% α -Isocyanatomethyl-dimethoxymethylsilan und 97 Mol-% α -Carbamatomethyl-dimethoxymethylsilan enthält.

Patentansprüche:

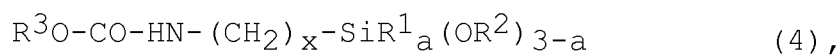
1. Verfahren zur Spaltung von carbamatfunktionellem Silan (C) zu isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol, bei dem
 - 5 a) das flüssige carbamatfunktionelle Silan (C) unter Einwirkung eines Katalysators (K) in einer Verdampfungseinheit unter einem Druck von über 100 mbar erhitzt wird, und
 - b) das dabei entstehende isocyanatfunktionelle Silan (I)
10 verdampft wird.
2. Verfahren zur Spaltung von carbamatfunktionellem Silan (C) zu isocyanatfunktionellem Silan (I) und Alkohol, bei dem
 - a) das flüssige carbamatfunktionelle Silan (C) unter
15 Einwirkung eines Katalysators (K) in einem flüssigen Film (F) mit einer Schichtdicke von maximal 5 cm und unter einem Druck von mindestens 80 mbar erhitzt wird, und
 - b) das dabei entstehende isocyanatfunktionelle Silan (I)
20 verdampft wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Verdampfungseinheit ausgewählt wird aus Dünnschicht-, Fallfilm- und Kurzwegverdampfer.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem das carbamatfunktionelle Silan (C) vor der Einleitung in die Verdampfungseinheit auf Temperaturen >100 °C vorerwärmt wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem der Katalysator (K) flüssig oder im carbamatfunktionellen Silan (C) löslich ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem das isocyanatfunktionelle Silan (I) der allgemeinen Formel (3)



5

ausgehend von carbamatfunktionellem Silan(C) der allgemeinen Formel (4)



10

hergestellt wird, wobei

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

15 **R²** einen Acyl, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

20 **x** Werte von 1-8 und

a die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem **x** 1 oder 3 bedeutet.

25

8. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Schichtdicke des flüssigen Films (F) maximal 1 cm beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/062935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/18

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)
C07F

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	EP 1 010 704 A (DEGUSSA [DE]) 21 June 2000 (2000-06-21) cited in the application example 2 -----	1-8

☐ 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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 Februar 2008

Date of mailing of the international search report

12/02/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, Bert

Information on patent family members

PCT/EP2007/062935

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family member(s)

Publication
date

EP 1010704

A

21-06-2000

DE

19857532 A1

15-06-2000

JP

2000178286 A

27-06-2000

US

2002016486 A1

07-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/062935

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F7/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F

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	EP 1 010 704 A (DEGUSSA [DE]) 21. Juni 2000 (2000-06-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 -----	1-8

☐

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, Bert

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2007/062935

07-02-2002