

(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
25. April 2019 (25.04.2019)



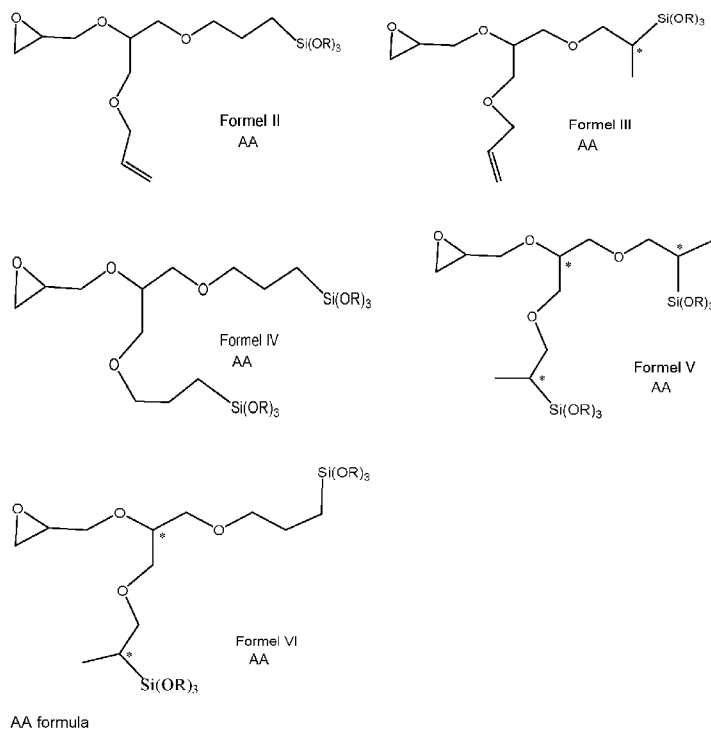
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/076594 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/18 (2006.01) *C08K 5/5415* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/076065
- (22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2018 (26.09.2018)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
17197233.4 19. Oktober 2017 (19.10.2017) EP
- (71) Anmelder: **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder: **RUDEK, Markus**; Kraftwerkstrasse 47, 79639 Grenzach-Wyhlen (DE). **WITZSCHE, Susann**; Werderstrasse 24, 79618 Rheinfeldern (DE). **BADE, Stefan**; 15 Rue de la Fontaine, 68220 Michelbach Le Haut (FR). **STANDKE, Burkhard**; Chrischonastr. 25, 79540 Lörrach (DE). **STÖRGER, Reiner**; Dudenhöfer Straße 20 B, 63500 Seligenstadt (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: NOVEL EPOXY-FUNCTIONAL ALKOXYSILANES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE EPOXY-FUNKTIONELLE ALKOXYSILANE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to novel epoxy-functional alkoxy silanes of formulae II, III, IV, V and VI and to a method for the production and use thereof

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Epoxy-funktionelle Alkoxy silane der Formel II, III, IV, V sowie VI, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2019/076594 A1

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Neue Epoxy-funktionelle Alkoxysilane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Epoxy-funktionelle Alkoxysilane oder Epoxy-
5 funktionelle Alkoxysilangemische, Verfahren zu deren Herstellung und deren
Verwendung.

Die Hydrosilylierung von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators sind lange bekannt
und wichtige Verfahren zur Herstellung organofunktioneller Silane.

10

Aus DE 2851456 geht ein kontinuierliches Hydrosilylierungsverfahren hervor, das in
einem von Flüssigphase der Komponenten durchströmten Rohrreaktor in Gegenwart
eines in homogener Phase eingesetzten Hydrosilylierungskatalysators bei einem Druck
bis 6 bar abs. betrieben wird.

15

Die Herstellung von 3-Glycidyoxypropyltrialkoxysilanen erfolgt üblicherweise
homogenkatalytisch mit einem Speier-Katalysator, H_2PtCl_6 , oder einem Karstedt-
Katalysator, Divinyltetramethyldisiloxan-Pt, sie kann aber auch heterogenkatalytisch mit
Edelmetallen erfolgen (u.a. EP 0277023, EP 0288286, EP 1070721, JP 128763,
20 DE 2159991 sowie EP 0548974, US 4736049).

EP 0075864 sowie EP 0075865 betreffen die Herstellung von Hexafluorpropyloxy- sowie
Tetrafluorethyloxyalkylsilanen durch Hydrosilylierung in Gegenwart eines
Hydrosilylierungskatalysators, wobei fluorfunktionelle Olefinether als Olefinkomponente
25 eingesetzt werden. Auch diese Verfahren werden in einem von Flüssigphase
durchströmten Rohrreaktor bei einem Druck bis 6 bar abs. kontinuierlich durchgeführt.

Da gemäß EP 0652222 ein Pt-Katalysator bzw. Pt(0)-Komplekkatalysator, der
gegebenenfalls in einem inerten Lösemittel gelöst eingesetzt werden kann, alleine nicht
30 aktiv genug ist, muss ein sogenannter Promotor in Form eines Peroxids zur Aktivierung
des Katalysators verwendet werden, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

EP 0856517 offenbart einen Prozess zur Hydrosilylierung einer ungesättigten Verbindung in
Anwesenheit einer Metallverbindung der 8. bis 10. Nebengruppe des Periodensystems der

Elemente. Die Hydrosilylierung muß ebenfalls in Anwesenheit eines Beschleunigers durchgeführt werden.

SU 415268 lehrt, Aminoalkylsilane durch Hydrosilylierung von Allylamin herzustellen, wobei auch hier die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Säure als Promotor, u.a. Essigsäure, durchzuführen ist.

Weiter offenbart EP 0985675 den Einsatz einer Säure als Promotor bei der Hydrosilylierung eines Kohlenwasserstoffolefins zur Herstellung von Alkylsilanen. In EP 0985675 wird Essigsäure als bevorzugte Säure angeführt, vgl. auch US 5986124 oder EP 2114963.

JP 4266400B beschreibt die Herstellung einer aromatischen Silanverbindung durch Hydrosilylierung einer aromatischen Vinylverbindung. Als Katalysator wird ein Platinkomplex in Anwesenheit einer Carbonsäure eingesetzt.

EP 0587462 beschreibt eine Zusammensetzung aus einem ungesättigten Polyorganosiloxan, einem Organowasserstoffpolysiloxan, einer Säure, einer Platinverbindung sowie Additiven, wobei die Komponenten in Wasser emulgiert und zur Trennschichtbehandlung eingesetzt werden. Die Vernetzung über eine Hydrosilylierung erfolgt beim Erwärmen.

Es ist jedoch allgemein bekannt, dass sich ein Oxiran-Ring in der Regel unter Einfluss einer Säure öffnet und so eine sehr reaktive Spezies darstellt. Die Öffnung des Oxiran-Rings erfolgt hierbei sowohl durch Säurekatalyse als auch durch beliebige andere Nucleophile. (S. Hauptmann, "Organische Chemie", 1. Aufl. 1985, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Seiten 558ff).

EP 0838467 lehrt, dass man die Olefinkomponente und den Pt(0)-Komplekxkatalysator gelöst in Xylol oder Toluol vorlegt und das Hydrogenchlorsilan bei Raumtemperatur zudosiert, wobei die Temperatur sprunghaft auf rd. 120 °C und mehr ansteigt. Die Olefin- und Hydrogenchlorsilankomponenten werden hier in einem molaren Verhältnis von $\leq 1 : 1$ eingesetzt. Das Verfahren kann auch unter Druck durchgeführt werden. Sofern eine Umsetzung nach einem der genannten Verfahren nicht anspringt, ist in der Regel der gesamte Ansatz unbrauchbar und muss verworfen werden, - einschließlich der

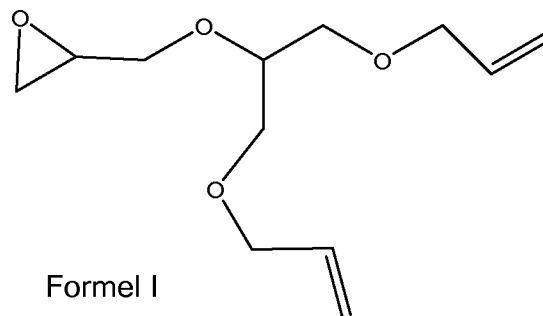
hochpreisigen Olefin-Komponente.

US 2013/0158281 offenbart einen Prozess zur Hydrosilylierung einer ungesättigten Verbindung mit einem Silylhydrid. Als Katalysator werden Fe-, Ni-, Mn- oder Co-Komplexe
5 verwendet.

Bereits die zuvor dargelegte Auswahl zum Stand der Technik zeigt, daß jede Verfahrensweise bei der Hydrosilylierung eine besondere Herausforderung darstellt und in der Regel der von der Natur vorgesehene wirkliche Verlauf der Dinge unvorhersehbar
10 ist, insbesondere je komplizierter die Verbindungen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Epoxy-funktionelle Alkoxysilane bereitzustellen. Insbesondere bestand das Problem die Verbindung gemäß Formel I

15

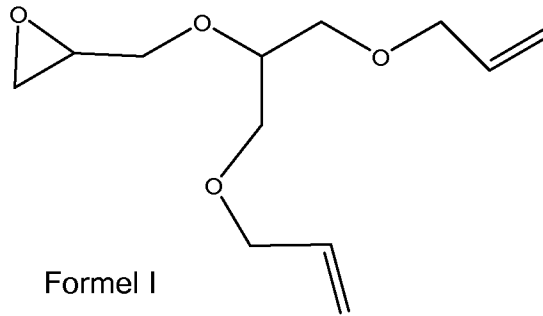


(nachfolgend auch kurz "Neoallyl-AGE" genannt) nach Möglichkeit bezüglich seiner beiden olefinischen Gruppen zu hydrosilylieren und dass dabei die Epoxyfunktion des
20 Neoallyl-AGE's im Wesentlichen erhalten bleibt.

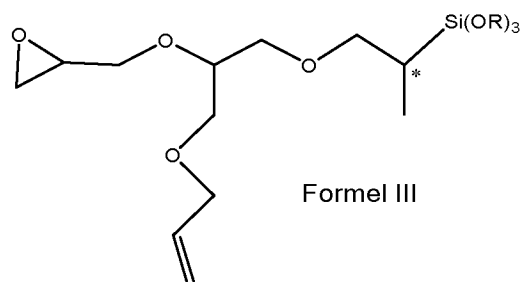
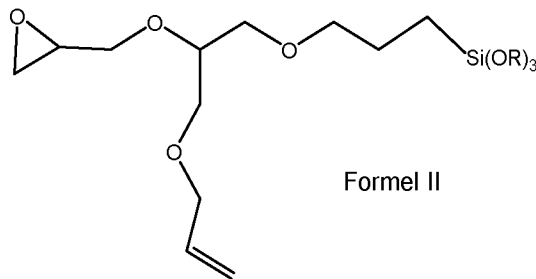
Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Merkmalen der Patentansprüche gelöst.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass man
- eine Epoxy-funktionelle Verbindung der Formel I (nachfolgend neben Neoallyl-AGE zusätzlich auch kurz Olefin oder Olefinkomponente oder Verbindung gemäß Formel I genannt),

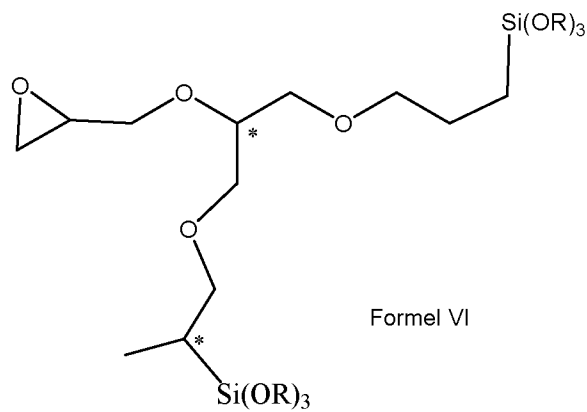
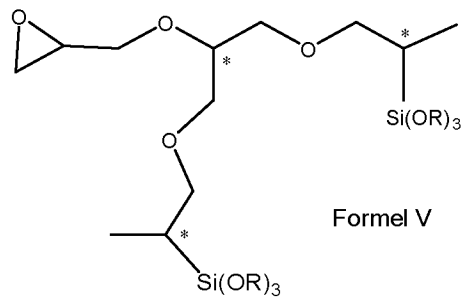
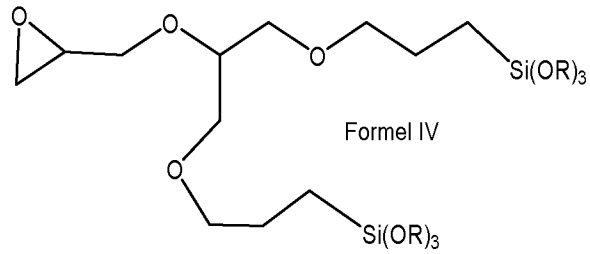
4



- mit einem Hydrogentrialkoxysilan, das man geeigneterweise in einem molaren Überschuß einsetzt,
- 5 - in Gegenwart eines Edelmetall-haltigen Hydrosilylierungskatalysators,
- optional unter Zusatz mindestens eines Löse- bzw. Verdünnungsmittels
- sowie optional unter Zusatz eines Promotors, auch Cokatalysator genannt,
- umsetzt und
- so vorteilhaft mindestens ein Hydrosilylierungsprodukt in Form eines neuen Epoxy-
- 10 funktionellen Alkoxysilans der Formeln II, III, IV, V und/oder VI



5



5

wobei R jeweils für eine Methyl- oder Ethylgruppe steht (Anmerkung: in den vorangehenden Formeln sind chirale Zentren der betreffenden Verbindungen mit * gekennzeichnet),

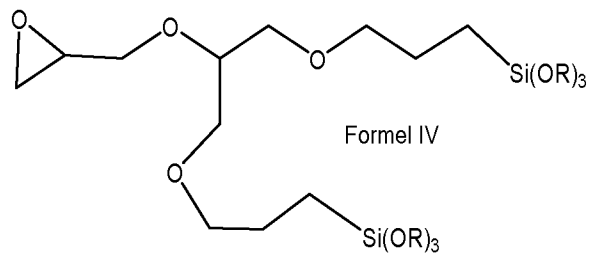
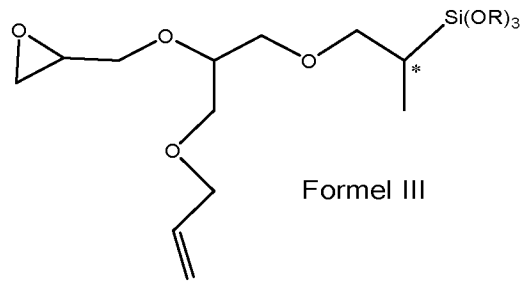
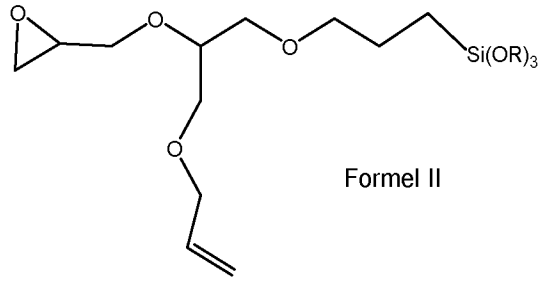
10

unter Erhalt der Epoxyfunktion erhält und vorteilhaft neue Epoxy-funktionelle Alkoxysilane diverser Applikationsmöglichkeiten bereitstellen kann.

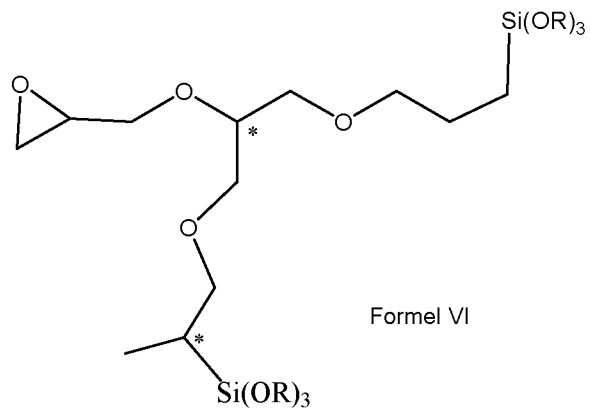
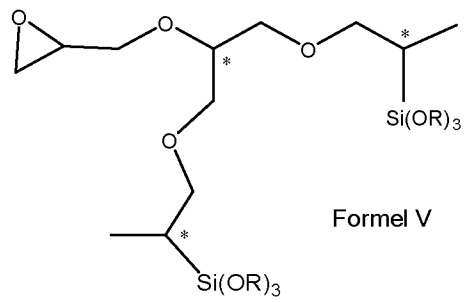
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Epoxy-funktionelle Alkoxysilane der Formeln II, III, IV, V und/oder VI

15

6



5



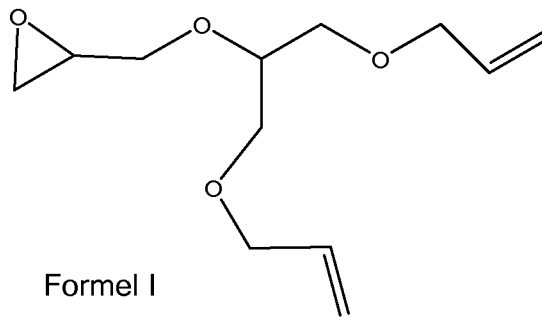
wobei R für eine Methyl- oder Ethylgruppe steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Epoxy-funktionellen Alkoxysilans der bereits zuvor dargestellten

5 Formeln II, III, IV, V oder VI oder eines Gemisches von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI, indem man

- eine Epoxy-funktionelle Verbindung der Formel I (nachfolgend auch kurz Olefin oder Olefinkomponente oder Verbindung gemäß Formel I genannt)

10



- mit einem Hydrogentrialkoxysilan
 - in Gegenwart eines Edelmetall-haltigen Hydrosilylierungskatalysators,
 - optional unter Zusatz mindestens eines Löse- bzw. Verdünnungsmittels

15 - sowie optional unter Zusatz eines Promotors

- umsetzt und

- anschließend das Hydrosilylierungsprodukt gewinnt,

wobei die Bezeichnung „das Hydrosilylierungsprodukt“ gleichzeitig auch ein Gemisch aus Hydrosilylierungsprodukten sowie ein Hydrosilylierungsprodukt als solches einschließt.

20

Dabei setzt man als Hydrogentrialkoxysilan bevorzugt Hydrogentrimethoxysilan (TMOS) oder Hydrogentriethoxysilan (TEOS) ein.

Weiter setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Olefinkomponente, d.h.

25 Verbindung gemäß Formel I zu Hydrogentrialkoxysilan vorteilhaft in einem molaren Verhältnis von 1 zu 0,8 bis 1 zu 100 ein, vorzugsweise 1 zu 1,8 bis 1 zu 50, besonders vorzugsweise 1 zu 2 bis 1 zu 20, ganz besonders vorzugsweise 1 zu 2,2 bis 1 zu 10, insbesondere 1 zu 2,5 bis 1 zu 5.

Ferner führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Umsetzung geeigneterweise in Gegenwart eines Edelmetall-haltigen Hydrosilylierungs-katalysators aus der Reihe Pt, Pd, Rh durch, wobei dieser homogen oder heterogen vorliegen kann. Bevorzugt ist ein Pt-haltiger Homogenkatalysator, besonders vorzugsweise ein Pt-Katalysator aus der
5 Reihe „Karstedt-Katalysator“, d.h. ein Platin(0)-1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-Komplex, insbesondere als „Karstedt-Katalysator“ (optional in Xylol oder Toluol) mit einem Gehalt an Pt(0) von 0,01 bis 20 Gew.-%, oder eines Katalysators auf Basis Hexachloroplatin(IV)säure (auch „Speier-Katalysator“ genannt). Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man aber auch vorteilhaft einen Heterogenkatalysator verwenden, wobei als
10 Heterogenkatalysator ein Edelmetall, aufgebracht auf einem festen Katalysatorträger, vorzugsweise Pt geträgert auf Aktivkohle, geeignet ist.

So kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Hydrosilylierungskatalysator den Platinkatalysator besonders vorteilhaft in homogener Phase einsetzen. Insbesondere
15 setzt man dazu Pt(0)-Divinyltetramethyldisiloxan („Karstedt-Katalysator“) vorteilhaft ein, wobei der Katalysator geeigneterweise gelöst in einem inerten Lösemittel wie Xylol oder Toluol verwendet wird. Als bevorzugte inerte Löse- bzw. Verdünnungsmittel bieten sich beim vorliegenden Verfahren somit Toluol oder Xylol als besonders geeignet an. Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Katalysatorlösung mit
20 einem Gehalt an Platin von 0,01 bis 20 Gew.-% ein.

Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren den Edelmetall-haltigen Homogenkatalysator vorteilhaft in einem molaren Verhältnis Edelmetall zu Hydrogentrialkoxysilan von 1 : 1 000 000 bis 1 : 100, bevorzugt von 1 : 100 000 bis
25 1 : 1 000, besonders bevorzugt von 1 : 50 000 bis 1 : 5 000, insbesondere von 1 : 30 000 bis 1 : 10 000.

Geeigneterweise verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft
30 mindestnes ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel aus der Reihe Xylol, Toluol, Heptan, Octan, Nonan, einem C7 bis C9-Kohlenwasserstoffgemisch oder auch ein entsprechendes, bereits verfügbares der besagten Hydrosilylierungsprodukte als solches. Insbesondere kann man beim vorliegenden Verfahren dem Reaktionsgemisch auch während der Umsetzung vorteilhaft ein inertes Löse- oder Verdünnungsmittel bzw. -gemisch zusetzen, beispielsweise aber nicht ausschließlich- Xylol, Toluol, Heptan,

Octan, Nonan oder einem C7 bis C9-Kohlenwasserstoffgemisch.

Darüber hinaus kann man mindestens einen so genannten Promotor bzw. Cokatalysator, insbesondere aus der Reihe der organischer Säuren mit 2 bis 10 C-Atomen,

5 beispielsweise –aber nicht ausschließlich- Essig-, Pentan- oder Hexansäure, beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 200 °C und bei einem Druck bis 4 bar abs. durch, 10 vorzugsweise bei Umgebungsdruck bis 2 bar abs. sowie besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 90 bis 180 °C, insbesondere von 100 bis 160 °C. Die Umsetzung läuft in der Regel exotherm ab, wobei eine Temperaturüberwachung und –regelung vorteilhaft ist.

15 Auch führt man das erfindungsgemäße Hydrosilylierungsverfahren in der Regel unter Schutzgasabdeckung durch, beispielsweise unter Stickstoff.

Geeigneterweise kann man das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich als auch kontinuierlich in einem Reaktorsystem durchführen.

20

Zur Gewinnung des Hydrosilylierungsprodukts (zuvor und nachfolgend auch kurz Produkt bzw. Zielprodukt oder Gemisch an Zielprodukten genannt) kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Anteile noch vorliegender Komponenten mit einem Siedepunkt unterhalb 180 °C (1 bar) unter vermindertem Druck 25 aus dem bei der Umsetzung erhaltenen Produktgemisch bzw. produkthaltigen Gemisch destillativ entfernen und das Zielprodukt bzw. ein Gemisch an Zielprodukten als Sumpfprodukt der Destillation oder –je nach Siedepunkt des Zielprodukts- auch als Kopfprodukt gewinnen. Falls man einen Heterogenkatalysator für die Umsetzung verwendet, trennt man diesen geeigneterweise vor der zuvor dargestellten destillativen 30 Aufarbeitung ab, beispielsweise durch Filtration und/oder Zentrifugieren.

Im Allgemeinen kann man das erfindungsgemäße Verfahren so durchführen, dass man in einem Reaktorsystem, d.h. zum Beispiel einem Rührkessel- oder Rohrreaktorsystem, beispielsweise einer Rührkesselkaskade, arbeitet. Das Reaktorsystem kann beheizbar

- sowie kühlbar ausgeführt sein und geeigneterweise über eine Rühr- bzw. Mischvorrichtung und/oder eine Rückflusskühlung verfügen. Weiterhin kann das Reaktorsystem mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, sowie unter Druck betrieben werden kann. Ferner kann man die Reaktions- sowie Destillationsapparatur vor der
- 5 Durchführung des vorliegenden Verfahrens mit getrocknetem Stickstoff spülen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können verschiedene Verfahrensvarianten zur Anwendung kommen.
- So kann man das Hydrogentrialkoxysilan (auch kurz Hydrogenalkoxysilan genannt) und den Edelmetallkatalysator vorlegen, dieses Gemisch kann man optional mit einem
- 10 inerten Lösemittel verdünnen und/oder einen Promotor zusetzen. Ein solches Gemisch kann man beispielsweise auf 40 bis 160°C vorwärmen und das Olefin gemäß Formel I zudosieren, wobei man die Umsetzung des so erhaltenen Reaktionsgemischs geeigneterweise bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 200 °C und bei einem Druck bis 4 bar abs. durchführt.
- 15 Man kann aber auch das Olefin gemäß Formel I vorlegen, optional mit einem geeigneten Lösemittel verdünnen, Katalysator sowie optional einen Promotor zusetzen, geeigneterweise die vorgelegte Zusammensetzung durchmischen, beispielsweise durch Rühren, erwärmen und das Hydrogentrialkoxysilan, optional verdünnt mit einem inerten Lösemittel, unter Durchmischung der Reaktionsmischung zudosieren.
- 20 Anschließend lässt man jeweils die Reaktionsmischung bzw. die bei der Umsetzung entstandene Produktmischung geeigneterweise nachreagieren und kann das so erhaltene Produktgemisch (auch Roh-Produkt genannt) aufarbeiten. Sofern man einen Heterogenkatalysator zur Umsetzung verwendet, kann man diesen beispielsweise mittels Filter oder Zentrifuge von dem vorliegenden Produktgemisch
- 25 abtrennen, optional recyclieren oder das Edelmetall zurückgewinnen. Zur Gewinnung des Zielprodukts wird das bei der Umsetzung erhaltene Produktgemisch bzw. Roh-Produkt vom Heterogenkatalysator befreite Produktgemisch destillativ aufgearbeitet, wobei man die unter Normaldruck unterhalb 180°C flüchtigen Anteile möglichst produktschonend über die Gasphase entfernt, vorzugsweise destillativ unter
- 30 vermindertem Druck (Vakuum), und das erfindungsgemäße (Ziel-)Produkt, d.h. die erfindungsgemäßen Epoxy-funktionellen Alkoxysilane der Formeln II, III, IV, V oder VI oder ein Gemisch von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen aus der Reihe der Formeln II, III, IV, V sowie VI, im Sumpf, d.h. als Sumpfprodukt, oder –je nach Siedepunkt der vorliegenden Produkte gemäß der Formeln II bis VI- auch als

Kopfprodukt der verwendeten Destillationseinheit gewinnt.

Zusätzlich kann man das erfindungsgemäße Produkt oder ein Zwischenprodukt des Verfahrens, beispielsweise das Produktgemisch bzw. Umsetzungsprodukt vor der Destillation über ein Adsorptionsmittel, beispielsweise Aktivkohle, filtrieren oder mittels
5 Membran behandeln, um optional vorliegende Edelmetallanteile eines eingesetzten Homogenkatalysators abzutrennen, zu recyclieren und/oder das Edelmetall zurückzugewinnen.

So sind die neuen, erfindungsgemäßen Epoxy-funktionellen Alkoxysilane der Formeln II,
10 III, IV, V oder VI oder eines Gemischs von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen aus der Reihe bereits oben angeführten der Formeln II, III, IV, V sowie VI vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

Darüber hinaus eignen sich erfindungsgemäße Epoxy-funktionelle Alkoxysilane der
15 Formeln II, III, IV, V oder VI oder ein Gemisch von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen aus der Reihe der Formeln II, III, IV, V sowie VI hinsichtlich Ihrer Verwendung vorteilhaft –aber nicht ausschließlich- für die Modifizierung und/oder Beschichtung von Oberflächen, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Beschichtung von Metallen und Metalllegierungen, zum Schutz vor Korrosion, für die
20 Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Herstellung von Kleb- und Dichtmassen, für die Herstellung von Kompositen und/oder Compounds, zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln, als Vernetzer, als Haftvermittler, als Primer sowie als Zusatzstoff für Farben und Lacke.

25 Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand der Erfindung zu beschränken.

Beispiele:

30 Apparat/Versuchsdurchführung:

Die nachfolgenden Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Neoallyl-AGE, TMOS, Säure und Karstedt-Katalysator wurden in einem Rührreaktor vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren innerhalb von ca. 30 min. auf 160°C (Sumpftemperatur) aufgeheizt. Nach Erreichen der Sumpftemperatur von 160 °C

wurde das Reaktionsgemisch für weitere 90 Min. auf 160 °C gehalten. Danach erfolgte die Abkühlung des Reaktions- bzw. Produktgemischs und anschließende Probenahme (so genannte Roh-Probe).

Das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend unter produktschonenden Bedingungen (Vakuum) fraktioniert destilliert und die Zielprodukte in einer fraktionierten Destillation als Kopf- bzw. Sumpfprodukte gewonnen.

Einsatzstoffe/Abkürzungen:

	Karstedt-Katalysator	Fa. Heraeus, Pt(0)-Gehalt 20,42 Gew.-%
10	Essigsäure	Fa. Sigma-Aldrich, Reinheit \geq 99%
	2-Ethylhexansäure	Fa. ABCR; Reinheit 99% (auch 2-EHsre. genannt)
	Sre.	Abkürzung für „Säure“
	TMOS	Hydrogentrimethoxysilan, Reinheit: 98%
	Neoallyl-AGE	NEOALLYL TM E20G, Fa. Osaka Soda, Reinheit >96%
15	HS	Hochsieder

Analyseverfahren:

Bestimmung von Produktzusammensetzungen mittels Gaschromatographie:

Zusammensetzung Roh-Probe (Probe aus dem Rohprodukt nach Umsetzung)

20 Gerät: Agilent Technologies, 6890N GC System

Säule: 19095J-123 HP5; 30m/0,53mm/2.65 μ m

Temperatur-Programm: 100°C-2min-10°C/min-275°C-30min

Beispiel 1

25 Mit 2-Ethylhexansäure

- ohne org. Lösemittel
- Neoallyl-AGE/TMOS [mol/mol] = 1/2
- Pt-Konz. = 2,2 Gew.-ppm (bezogen auf die gesamte Reaktionsmasse)
- 2-Ethylhexansäure, Konz. = 0,57 Gew.-% (bezogen auf die gesamte

30 Reaktionsmasse)

Das nach Umsetzung erhaltene Produktgemisch hatte die folgende Zusammensetzung [Angaben in Flächen-% gemäß GC-Analyse]:

MeOH	TMOS	Tetra- methoxy -silan	Neoallyl- I-AGE	Produkt(e) gemäß Formel IV, V und VI	Produkt gemäß Formel II	Produkt gemäß Formel III	HS
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,5	2,8	4,1	1,0	67,8	12,6	5,7	5,4

Beispiel 2

Mit Essigsäure

- ohne org. Lösemittel
- 5
- Neoallyl-AGE/TMOS [mol/mol] = 1/2
 - Pt-Konz. = 2,6 Gew.-ppm (bezogen auf die gesamte Reaktionsmasse)
 - Essigsäure, Konz. = 0,29 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Reaktionsmasse)

Das nach Umsetzung erhaltene Produktgemisch hatte die folgende Zusammensetzung

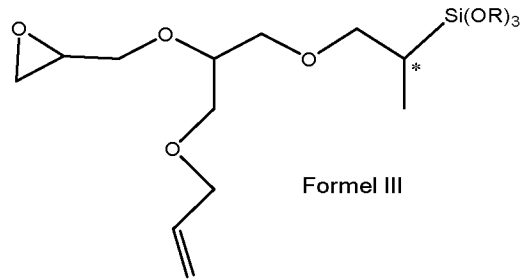
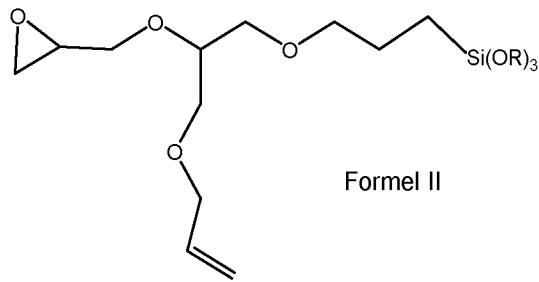
10 [Angaben in Flächen-% gemäß GC-Analyse]:

MeOH	TMOS	Tetra- methoxy -silan	Neoallyl- I-AGE	Produkt(e) gemäß Formel IV, V und VI	Produkt gemäß Formel II	Produkt gemäß Formel III	HS
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,4	4,2	4,9	0,7	61,5	15,4	6,8	5,1

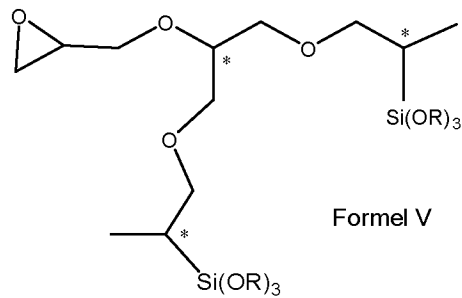
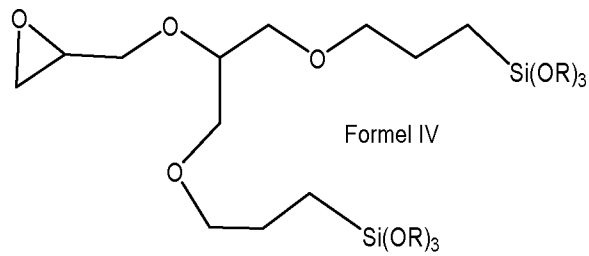
Patentansprüche:

1. Epoxy-funktionelle Alkoxysilane der Formeln II, III, IV, V und/oder VI

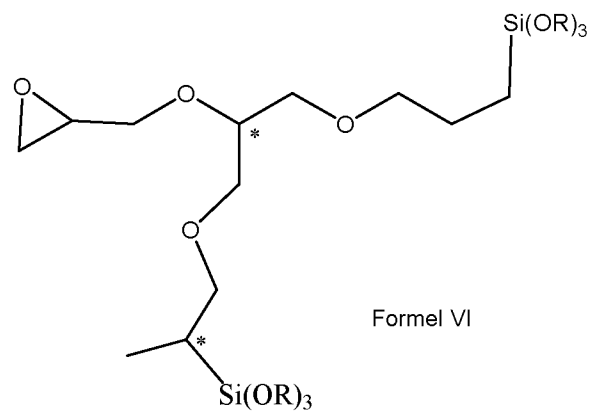
5



10

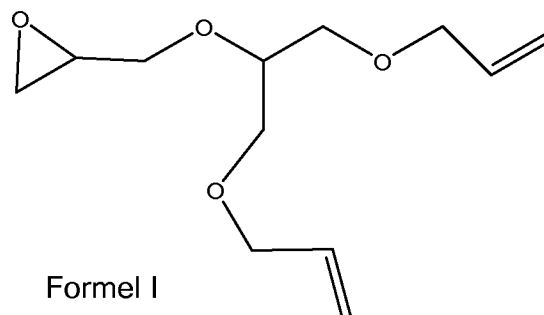


15



wobei R für eine Methyl- oder Ethylgruppe steht.

- 5 2. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Epoxy-funktionellen Alkoxysilans der Formeln II, III, IV, V oder VI oder eines Gemisches von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI gemäß Anspruch 1,
indem man
- 10 - eine Epoxy-funktionelle Verbindung der Formel I



- mit einem Hydrogentrialkoxysilan
- 15 - in Gegenwart eines Edelmetall-haltigen Hydrosilylierungskatalysators,
- optional unter Zusatz mindestens eines Löse- bzw. Verdünnungsmittels
- sowie optional unter Zusatz eines Promotors
- umsetzt und
- anschließend das Hydrosilylierungsprodukt gewinnt.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,
dass man als Hydrogentrialkoxysilan Hydrogentrimethoxysilan oder Hydrogentriethoxysilan einsetzt.

- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Verbindung gemäß Formel I zu Hydrogentrialkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 1 zu 0,8 bis 1 zu 100 ein, vorzugsweise 1 zu 1,8 bis 1 zu 50, besonders vorzugsweise 1 zu 2 bis 1 zu 20, ganz besonders vorzugsweise 1 zu 2,2 bis 1 zu 10, insbesondere 1 zu 2,5 bis 1 zu 5 einsetzt.
- 10
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Edelmetall-haltigen
15 Hydrosilylierungskatalysators aus der Reihe Pt, Pd, Rh durchführt, wobei dieser homogen oder heterogen vorliegen kann, bevorzugt ist ein Pt-haltiger Homogenkatalysator, besonders vorzugsweise einen Pt-Katalysator aus der Reihe „Karstedt-Katalysator“, d.h. ein Platin(0)-1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-Komplex, insbesondere als „Karstedt-Katalysator“, optional in Xylol oder Toluol, mit
20 einem Gehalt an Pt(0) von 0,01 bis 20 Gew.-%, oder eines Katalysator auf Basis Hexachloroplatin(IV)säure, oder als Heterogenkatalysator ein Edelmetall aufgebracht auf einem festen Katalysatorträger, vorzugsweise Pt geträgert auf Aktivkohle.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass man den Edelmetall-haltigen Homogenkatalysator in einem molaren Verhältnis Edelmetall zu Hydrogenalkoxysilan von 1 : 1 000 000 bis 1 : 100 einsetzt.
- 30 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Löse- bzw. Verdünnungsmittel mindestens eines aus der Reihe Xylol, Toluol, Heptan, Octan, Nonan oder einem C7 bis C9-Kohlenwasserstoff-gemisch verwendet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man mindestens einen Promotor, bevorzugt aus der Reihe der organischer
5 Säuren mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere Essig-, Pentan- oder Hexansäure,
einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 200 °C und
bei einem Druck bis 4 bar abs. durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man die Anteile noch vorliegender Komponenten mit einem Siedepunkt
unterhalb 180 °C (1 bar) unter vermindertem Druck aus dem bei der Umsetzung
erhaltenen Produktgemisch destillativ entfernt und das Zielprodukt bzw. ein
Gemisch an Zielprodukten als Sumpfprodukt der Destillation oder –je nach
Siedepunkt- als Kopfprodukt der verwendeten Destillationseinheit gewinnt und falls
20 man einen Heterogenkatalysator für die Umsetzung verwendet, man diesen vor der
zuvor dargestellten destillativen Aufarbeitung abgetrennt, beispielsweise durch
Filtration und/oder Zentrifugieren.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass man das Verfahren diskontinuierlich in einem Rührkesselreaktor durchführt.
12. Ein Epoxy-funktionelles Alkoxysilan der Formel II, III, IV oder V oder eines
Gemisches von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen aus der Reihe
30 der Formeln II, III, IV, V sowie VI gemäß Anspruch 1,
erhältlich nach einem der Ansprüche 2 bis 11.
13. Verwendung eines Epoxy-funktionelles Alkoxysilan der Formel II, III, IV, V oder VI
oder eines Gemisches von mindestens zwei Epoxy-funktionellen Alkoxysilanen aus

der Reihe der Formeln II, III, IV, V sowie VI gemäß Anspruch 1 oder 12 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 2 bis 11 für die Modifizierung und/oder Beschichtung von Oberflächen, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Beschichtung von Metallen und Metalllegierungen, zum

5 Schutz vor Korrosion, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Herstellung von Kleb- und Dichtmassen, für die Herstellung von Kompositen und/oder Compounds, zur Herstellung von Korrosionsschutzmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, als Primer, als Zusatzstoff für Farben und Lacke.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/076065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F 7/18</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5415</i> (2006.01)i		
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; C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 1020130109747 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 08 October 2013 (2013-10-08) paragraph [0054]	1-13
X	US 3455877 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 15 July 1969 (1969-07-15) column 5, lines 11-13 - column 7; example 7	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2018		Date of mailing of the international search report 07 November 2018
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Bourghida, E Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/076065

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	102013010974	A	20110 08	NONE			
US	3455877	A	15 July 1969	DE	1061321	B	16 July 1959
				FR	1185009	A	29 July 1959
				GB	834326	A	04 May 1960
				US	3455877	A	15 July 1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/076065

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F/18 C08K5/5415 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08K		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KR 10201 3010 9747 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 8. Oktober 2013 (2013-10-08) Absatz [0054]	1-13
X	US 3 455 877 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 15. Juli 1969 (1969-07-15) Spalte 5, Zeilen 11-13 - Spalte 7; Beispiel 7	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2018		07/11/2018
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 Bourghida, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/076065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 1020130109747 A	08-10-2013	KEINE	

US 3455877	A	15-07-1969	
		DE 1061321	B 16-07-1959
		FR 1185009	A 29-07-1959
		GB 834326	A 04-05-1960
		US 3455877	A 15-07-1969
