

(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
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/146969 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054282

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2009 (09.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008002181.4 3. Juni 2008 (03.06.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ALBERT, Philipp** [DE/DE]; Spitalstr. 72a, 79539 Lörrach (DE). **JUST, Eckhard** [DE/DE]; Dürerstr. 57, 79618 Rheinfelden (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 (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE AQUEOUS TREATMENT OF AN AMINO-FUNCTIONAL ORGANOSILANE CONTAINING AMMONIUM HALIDES AND/OR ORGANIC AMINE HYDROHALIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR WÄSSRIGEN AUFARBEITUNG EINES AMMONIUMHALOGENIDE UND/ODER ORGANISCHE AMINHYDROHALOGENIDE ENTHALTENDEN AMINOFUNKTIONELLEN ORGANOSILANS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the treatment of an amino functional organosilane containing ammonium halides and/or organic amine hydrohalides, wherein at least one non-polar organic solvent is optionally added to the amino functional organosilane containing the ammonium halides and/or organic amine hydrohalides, an aqueous lye is added. The mixture is reacted and subsequently the aqueous phase is separated from the organic phase, the solvent contained in the organic phase is removed from said phase and the residual organic phase is recovered.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilans, wobei man dem Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilan - optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt, - eine wässrige Lauge zugibt, - reagieren lässt, - anschließend die wässrige von der organischen Phase trennt, - aus der organischen Phase gegebenenfalls vorliegendes Lösemittel entfernt und - die verbliebene organische Phase gewinnt.



WO 2009/146969 A1

Verfahren zur wässrigen Aufarbeitung eines Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilans

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren für eine wässrige Aufarbeitung eines Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilans, wie man es beispielsweise bei der Herstellung eines aminofunktionellen Organosilans durch Umsetzung eines halogenfunktionellen Organosilans mit überschüssigem Ammoniak oder einem
10 organischen Amin erhält.

Aminosilane haben ein vielfältiges Anwendungsspektrum. Sie werden beispielsweise für Glasfaserschichten verwendet oder in der Gießereiindustrie als Verarbeitungshilfsstoffe eingesetzt, ebenfalls dienen sie als Haftvermittler für
15 lagerungsstabile Harze.

Es ist lange bekannt, aminofunktionelle Organosilane insbesondere aus chlorfunktionellen Organosilanen und Ammoniak oder organischen Aminen herzustellen, dabei sind das gebildete Ammoniumchlorid oder das gebildete
20 organische Aminhydrochlorid abzutrennen (DE-PS 10 23 462, DE-PS 27 49 316, DE-PS 27 53 124, EP 0 702 017 A2, EP 0 741 137 A2, EP 0 849 271 A2, EP 1 295 889 A2).

In EP 1 262 484 A2, EP 1 209 162 A2 und DE 101 40 563 A1 wird derart verfahren,
25 dass man das Herstellverfahren über verschiedene Druckstufen ablaufen lässt, wodurch u. a. die Folgen aus der Problematik von Salzanbackungen gemindert werden konnten.

Den Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellen Organosilanen durch
30 Umsetzung entsprechender halogenorganofunktioneller Silane mit Ammoniak oder einem Amin ist gemeinsam, dass dabei anfallende salzartige Verbindungen, insbesondere Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrochloride nur unter großem Aufwand vom gewünschten Produkt möglichst vollständig zu trennen

sind und die Produkte dennoch einen unerwünschten Halogenidgehalt aufweisen. Darüber hinaus ist man bemüht, auch im Anschluss an das Herstellverfahren den Restgehalt an Halogenid im aminofunktionellen Organosilan durch zusätzliche, aufwändige Nachbehandlungen nochmals zu mindern, beispielsweise durch Titration
5 des Produkts mit einer alkoholischen Alkalialkoholatlösung, EP 0 702 017.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit zur Aufarbeitung von Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilanen bereitzu-
10 stellen.

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

15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass man Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide, insbesondere Hydrochloride, aus Aminosilanen unter Zusatz einer stark alkalischen, wässrigen Lösung entfernen kann, ohne dabei das Aminoalkoxysilan zu hydrolysieren.

20 Darüber hinaus kann man durch dieses vergleichsweise einfache Verfahren Halogenidgehalte im Produkt von weniger als 100 Gew.-ppm erreichen.

Das vorliegende Verfahren ist allgemein auf alle aminofunktionellen Organosilane vorteilhaft anwendbar. Insbesondere konnte dadurch eine vergleichsweise einfache
25 und gleichzeitig wirtschaftliche wässrige Aufarbeitung von Rohprodukt aus einer Aminosilansynthese vorteilhaft ermöglicht werden.

So wurde in überraschender Weise gefunden, dass man ein Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltendes aminofunktionelles
30 Organosilan, wobei dessen Herstellung auf der Umsetzung eines halogenfunktionellen Organoalkoxysilans mit überschüssigem Ammoniak oder organischem Amin, vorzugsweise unter Druck sowie in flüssiger Phase, und

anschließender Trennung sowie Aufarbeitung von Rohprodukt und anfallendem Salz basiert, in einfacher und wirtschaftlicher Weise aufarbeiten kann, indem man dem Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilan (hier und nachfolgend Rohprodukt oder Produktgemisch genannt)

- optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt,
- eine wässrige Lauge zugibt,
- reagieren lässt, bevorzugt unter definierter Zeitvorgabe,
- anschließend die wässrige von der organischen Phase trennt,
- aus der organischen Phase das/die vorliegenden Lösemittel entfernt und
- die verbliebene organische Phase gewinnt.

Darüber hinaus weist ein solches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenes aminofunktionelles Organosilan vorteilhaft einen Gehalt an hydrolysierbarem Chlorid von weniger als 100 Gew.-ppm bis hin zur Nachweisgrenze von 6 Gew.-ppm auf. Beispiele für hydrolysierbares Chlorid sind u. a. organische Aminhydrochloride, Ammoniumchloride, Chlorsilane usw. Die Bestimmung von hydrolysierbarem Chlorid kann beispielsweise potentiografisch mit Silbernitrat erfolgen.

Erfindungsgemäß kann man insbesondere aminofunktionelle Organosilane der allgemeine Formel (I), aber auch solche der allgemeinen Formel (II) und/oder (III), oder deren jeweilige Rohprodukte bzw. entsprechende Produktgemische von Organosilanen der Formeln (I), (II) und/oder (III), wie sie bei u. a. bei der Herstellung anfallen können, aufarbeiten:

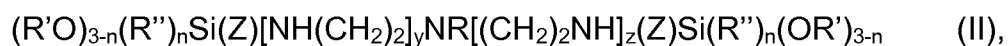
Unverbrückte aminofunktionelle Organosilane, d. h. monosilylierte Amine, können durch die allgemeine Formel (I) veranschaulicht werden



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder

eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bevorzugt H oder n-Butyl, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, vorzugsweise Methyl, oder eine Aryl-Gruppe darstellt, Z für eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ steht, bevorzugt Propyl, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, vorzugsweise 0, und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

Bis-aminofunktionelle Organosilane, d. h. bis-silylierte Amine, durch die allgemeine Formel (II):



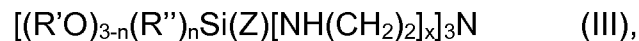
worin R für ein Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bevorzugt H oder n-Butyl, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, vorzugsweise Methyl, oder eine Aryl-Gruppe darstellt, Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z für eine bivalente Alkyl-Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ steht, bevorzugt Propyl, n unabhängig gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, vorzugsweise 0, und y sowie z unabhängig gleich 0, 1 oder 2 sind,

vorzugsweise



und

Tris-aminofunktionelle Organosilane, d. h. tris-silylierte Amine, durch die allgemeine Formel (III):



5

worin Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für ein Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, vorzugsweise Methyl, oder eine Aryl-Gruppe darstellt, Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z für eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ steht, bevorzugt Propyl, n unabhängig gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, vorzugsweise 0, und x unabhängig gleich 0, 1 oder 2 ist,

10

15

vorzugsweise



20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilans [auch kurz „wässrige Aufarbeitung“ genannt],

wobei man dem Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide

25

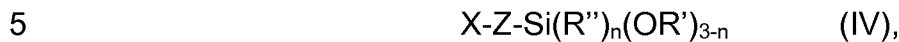
enthaltenden aminofunktionellen Organosilan

- optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt,
- eine wässrige Lauge zugibt,
- reagieren lässt,
- anschließend die wässrige von der organischen Phase trennt,
- aus der organischen Phase gegebenenfalls vorliegendes Lösemittel entfernt und
- die verbliebene organische Phase gewinnt.

30

Bei einer bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäße Verfahren verfährt man vorteilhaft, indem man zunächst

- ein halogenfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel (IV)



worin X für Cl, Br oder J steht, Z eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ darstellt, bevorzugt Propyl, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für ein
 10 Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, vorzugsweise Methyl, oder eine Aryl-Gruppe steht, und n gleich 0,
 15 1, 2 oder 3 ist, vorzugsweise 0,

mit überschüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin der allgemeinen Formel (V)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bevorzugt H oder n-Butyl und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

25

umsetzt,

- aus dem so erhaltenen Gemisch an Reaktionsprodukten den überschüssigen Ammoniak bzw. nicht umgesetztes organisches Amin sowie gegebenenfalls angefallenes, festes Salz abtrennt, wobei man an dieser Stelle des Verfahrens
 30 optimal ein unpolares organisches Lösemittel zusetzen kann, vorzugsweise Toluol, und anschließend

- so erhaltenes Ammoniumhalogenide und/oder Aminhydrohalogenide enthaltendes Produktgemisch wässrig aufarbeitet, wobei man
- dem Produktgemisch optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt,
- 5 - eine wässrige Lauge zugibt,
- reagieren lässt,
- die wässrige von der organischen Phase trennt,
- gegebenenfalls aus der organischen Phase Lösemittel entfernt und
- aus der verbliebenen organischen Phase mindestens ein aminofunktionelles
- 10 Organosilan gemäß Formel (I)



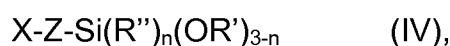
- 15 worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bevorzugt H oder n-Butyl, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' eine lineare oder
- 20 verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, vorzugsweise Methyl, oder eine Aryl-Gruppe darstellt, Z für eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ steht, bevorzugt Propyl, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, vorzugsweise 0, und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

25

gewinnt. Darüber hinaus können ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und/ oder (III) gewonnen werden.

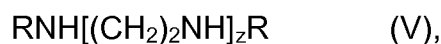
Insbesondere ist das Rohprodukt bzw. Produktgemisch erhältlich, wenn man

- 30 - A) ein halogenfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel (IV)



worin X für Cl, Br oder J steht, Z eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ darstellt, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für ein Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit überschüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin der allgemeinen Formel (V)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bevorzugt H oder n-Butyl und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

unter Druck, d. h. unter Normaldruck (Umgebungsdruck) oder unter einem erhöhten Druck, und Temperaturerhöhung, vorzugsweise bei 1 bis 120 bar und 10 bis 140 °C, in flüssiger Phase umsetzt,

- B) anschließend überschüssiges Ammoniak oder organisches Amin abtrennt, vorzugsweise destilliert oder eine Phasentrennung von fester bzw. anorganischer und organischer Phase durchführt, und dabei jeweils Ammoniumhalogenid oder organisches Aminhydrohalogenid vollständig in der flüssigen Phase gelöst bleibt,

- C) die so erhaltene Flüssigphase in einen Kristallisator überführt, wobei man optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzen kann, vorzugsweise Toluol, und den Kristallisator auf einer niedrigeren Druckstufe als die vorhergehende Reaktionsstufe oder bei

Umgebungsdruck betreibt, Ammoniumhalogenid bzw. organisches Aminhydrohalogenid und Rohprodukt trennt.

Anschließend kann man vorteilhaft in einem weiteren Schritt

- 5 - D) dem so erhaltenen Rohprodukt bzw. Produktgemisch, optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel, vorzugsweise Toluol, zusetzen, eine wässrige Lauge zugeben, reagieren lassen, anschließend die wässrige von der organischen Phase trennen, aus der organischen Phase gegebenenfalls vorliegendes Lösemittel entfernen, vorzugsweise durch
- 10 Destillation, und
- E) die im Sumpf verbleibende organische Phase filtrieren und/oder durch eine fraktioniert Destillation mindestens ein aminofunktionelles Organosilan gemäß Formel (I) gewinnen, daneben kann man in einfacher und
- 15 wirtschaftlicher Weise zusätzlich Bis- und Tris-Aminosilane gemäß den Formeln (II) und/oder (III) gewinnen, welche in der Regel als Nebenprodukte der Aminosilansynthese anfallen.

Gemäß Formel (I) handelt es sich bevorzugt um Verbindungen aus der Reihe 1-

20 Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, 1-Aminomethyl-methyldimethoxysilan, 1-Aminomethyl-methyldiethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyl-dimethylethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyl-trimethoxysilan, 3-Amino-2-methylpropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO), N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N,N-Bis[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxy-silan, N,N-Bis[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-

25

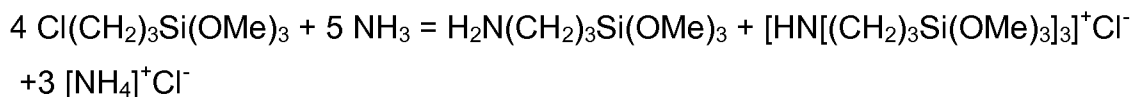
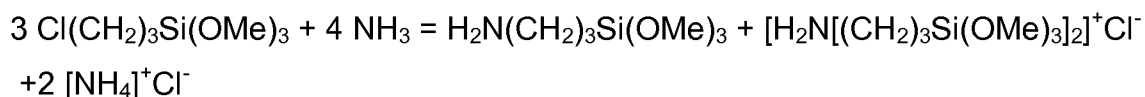
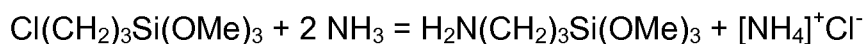
30

N'-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-N'-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, um nur einige Beispiele zu nennen.

Als halogenfunktionelles Organoalkoxysilan der allgemeinen Formel (IV) kann man vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropylmethyldimethoxysilan oder 3-Chlorpropyl-methyldiethoxysilan ein. Man kann aber auch andere Chloralkylalkoxysilane, beispielsweise 3-Chlorpropyldiethylmethoxysilan oder 3-Chlorpropylmethylpropylethoxysilan verwenden.

Weiter kann man bei der Herstellung von organoaminoalkylfunktionellen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) an Stelle des bereits erwähnten Ammoniaks ein organisches Amin der allgemeinen Formel (V) beispielsweise, aber nicht ausschließlich, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin oder Propylamin einsetzen.

In besagten Herstellungsverfahren für aminofunktionelle Organosilane bilden sich in der Regel Rückstände, d. h. Hydrohalogenide bzw. Halogensalze, insbesondere Hydrochloride bzw. Chloride. Der Vorgang kann beispielhaft durch die folgenden Gleichungen erläutert werden:



Der Rückstand aus der Salzabtrennung des Aminosilanherstellverfahrens kann fest oder flüssig vorliegen und fällt bevorzugt in einer Kristallisationseinheit an.

Das erfindungsgemäß aufzuarbeitende Ammoniumhalogenide und/ oder Aminhydrohalogenide enthaltende aminofunktionelle Organosilan, insbesondere ein entsprechendes Rohprodukt bzw. Produktgemisch, kann unter guter Durchmischung vorteilhaft zunächst, d. h. optional mit einem im Wesentlichen unpolaren organischen
5 Lösemittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Reihe Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, insbesondere Toluol, und/oder weiteren unpolaren Lösungsmitteln versetzt werden.

Anschließend wird das Gemisch mit einer wässrigen Lauge, vorzugsweise einer
10 starken Lauge mit einem pH-Wert von mindestens 12, besonders bevorzugt 13 bis 14, behandelt. Der pH-Wert kann in einer für den Fachmann an sich bekannten Art und Weise bestimmt werden, z. B. mittels pH-Papier. Als Lauge verwendet man bevorzugt eine NaOH- oder KOH-Lauge. Die Konzentration der wässrigen Lauge kann so gewählt werden, dass die wässrige Phase nach der Aufarbeitung einen pH-
15 Wert von 12 erreicht. pH-Werte über 12 sind zu bevorzugen. Das Volumen der wässrigen Phase kann durch die während der Aufarbeitung gebildete Menge an NaCl bestimmt werden, und hängt in der Regel vom freien Chloridgehalt des Rohstoffs ab.

Geeigneterweise lässt man die so erhaltene Mischung unter Rühren bis zu
20 30 Minuten, vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 15 Sekunden bis 5 Minuten, ganz besonders bevorzugt 20 Sekunden bis 3 Minuten, insbesondere 25 Sekunden bis 1 Minute, reagieren.

Bevorzugt führt man die Aufarbeitung bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis
25 100 °C, besonders bevorzugt von 10 bis 60 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 °C durch. Dabei arbeitet man bevorzugt in einem beheiz-/kühlbaren Rührkessel mit konisch zulaufendem Boden einschließlich Bodenablass und Sichtfenster. Kessel und Rührwerk sind vorzugsweise aus einem nicht rostenden
30 Material, beispielsweise Edelstahl oder emailliertem Stahl.

In der Regel bilden sich schon nach kurzer Ruhezeit zwei Phasen aus, die scharf von einander getrennt vorliegen. Nach der Ausbildung der zwei Phasen kann man die wässrige Phase von der organischen Phase über das Bodenventil des Kessels ablassen und so von der organischen Phase trennen.

5

Die wässrige Phase enthält in der Regel das bei der Umsetzung gebildete Salz in gelöster Form, so enthält die wässrige Phase beispielsweise bei Einsatz von Natronlauge gelöstes NaCl. Geeigneterweise sollte die abgetrennte wässrige Phase darüber hinaus noch einen pH-Wert von mindestens 12 aufweisen.

10

Die organische Phase kann nun in eine weitere Trenneinheit, beispielsweise in eine Destillation, überführt oder über einen Dünnschichtverdampfer bzw. über einen Kurzwegverdampfer gefahren werden. Dort wird das organische Lösemittel, vorzugsweise Toluol, entfernt, geeigneterweise durch Abtrennen unter vermindertem Druck.

15

Man kann die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche organische Phase aber auch einer Feindestillation unterwerfen, um so die jeweiligen Einzelbestandteile der erfindungsgemäß erhaltenen organischen Phase zu gewinnen.

20

Insbesondere kann man das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, 1-Aminomethyl-methyldimethoxysilan, 1-Aminomethyl-methyldiethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyltrimethoxysilan, 3-Amino-2-methylpropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO), N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N,N-Bis[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan, N,N-

25

30

Bis[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-N'-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-[2-Aminoethyl]-N'-[2-Aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan, um nur einige Beispiele zu nennen, und entsprechenden erfindungsgemäßen bis- und tris-aminofunktionelle Organosilane enthaltenden Zusammensetzungen, d. h. eine Zusammensetzung, die entsprechende bis- und trisilylierte Amine gemäß den allgemeinen Formeln (II) und (III) enthält, durchführen.

Für die bevorzugte Durchführung der zuvor dargelegten Verfahrensschritte, insbesondere A bis D, wird zusätzlich auf die Inhalte von EP 1 295 889 A2, EP 1 209 162 A2, DE 101 40 563 A1 und EP 0 849 271 A2 hingewiesen. Diese sind der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung in vollem Umfang zuzurechnen.

Bei der zuvor beschriebenen, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man im Allgemeinen ein halogenfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel (II) mit überschüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin der allgemeinen Formel (III) unter Druck und Temperaturerhöhung in flüssiger Phase umsetzen. Anschließend kann man überschüssiges Ammoniak oder organisches Amin unter Druck abtrennen, beispielsweise durch Destillation bzw. Abflashen, wobei das dabei entstandene Ammoniumhalogenid oder organisches Aminhydrohalogenid geeigneterweise vollständig in der flüssigen Phase gelöst bleibt. Die so erhaltene Flüssigphase kann nun in einen Kristallisator überführt werden, wobei man im Kristallisator eine organische oder siliciumorganische Flüssigkeit oder ein Gemisch aus besagten Flüssigkeiten, vorzugsweise Toluol oder Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan oder ein Gemisch daraus, vorlegt und den Kristallisator auf einer niedrigeren Druckstufe als die vorhergehende Reaktionsstufe betreibt. In der Regel destilliert dabei die Restmengen an Ammoniak oder organischem Amin, gegebenenfalls zusätzlich durch temperaturgesteuerte Energiezufuhr, ab. Der Kristallisator kann aber auch gekühlt werden. Das hier im Kristallisator entstandene Ammoniumhalogenid oder organisches Aminhydrohalogenid enthaltende Salz kann man nun vom Rohprodukt abtrennen, beispielsweise durch Filtration, und das reine aminofunktionelle Organosilan aus dem Rohprodukt vorteilhaft mittels wässriger Aufarbeitung gewinnen. Zur Gewinnung des Reinprodukts kann man zusätzlich eine

- gegebenenfalls fraktionierte Destillation durchführen, die man unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck betreiben kann. Darüber hinaus kann man den dabei anfallenden Rückstand ebenfalls aufarbeiten und so zur Gewinnung einer bis- und tris-aminofunktionellen Zusammensetzung in einfacher und wirtschaftlicher Weise
- 5 nutzen, indem man dem besagten Rückstand ein im Wesentlichen unpolares organisches Lösemittel und eine starke, wässrige Lauge zusetzt, mischt und reagieren lässt. Anschließend kann man die wässrige, salzhaltige Phase von der organischen Phase abtrennen und entfernt aus der organischen Phase das Lösemittel, vorzugsweise unter vermindertem Druck. Zur Gewinnung einer bis- und
- 10 tris-aminofunktionelle Organosilane enthaltenden Zusammensetzung kann man ferner die im Sumpf verbleibende organische Phase filtrieren (vgl. hierzu die deutsche Parallelanmeldung 10 2008 002 183.0 „Verfahren zur Aufarbeitung salzhaltiger Rückstände aus der Herstellung von aminofunktionellen Organosilanen“)
- 15 Ein solches in einfacher und wirtschaftlicher Weise aufgearbeitetes Aminosilan kann vorteilhaft als Haftvermittler, als Bestandteil in Beschichtungssystemen, als Bestandteil in Farben und Lacken, als Bohrhilfsmittel, als Mittel oder als Zusatzstoff bei der Gewinnung und Förderung von Erdöl, wie es beispielsweise aus WO 05/124100, WO 05/124099, US 4,498,538, US 4,580,633 sowie
- 20 US 2004/0177957 A1 hervorgeht, als Mittel oder in einem Mittel zur Verfestigung oder Vernetzung von insbesondere sandreichen Erdschichten, als Bestandteil in Epoxid- sowie Phenolharzen, als Bestandteil in Kunststoffen, als Bestandteil in organisch modifizierten Gläsern, für die Modifizierung von Glas- und Mineralfaseroberflächen, für die Glasfaserverstärkung von Kunststoffen, als
- 25 Bestandteil in Schlichten und für die Behandlung von Füllstoffen und Pigmenten sowie als Zusatz in Kleb- und Dichtmassen verwendet werden.

Somit ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten Aminosilans für die zuvor genannten Anwendungen.

30

Die vorliegende Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert, ohne den Gegenstand zu beschränken.

Beispiele**Direkte potentiographische Titration zur Bestimmung von hydrolysierbarem Chlorid mit Silbernitrat**

5

Anwendungsbereich: 6 – 1 000 mg / kg

Chemikalien:

10	Wasser	: destilliertes oder deionisiertes Wasser
	Essigsäure	: z. A., $\geq 99,8$ % (Eisessig), Haltbarkeit 5 Jahre
	Ethanol	: vergällt, Haltbarkeit 10 Jahre
	Silbernitrat	: 0,1 mol/l, Kalibrierlösung, z. Bsp. gebrauchsfertig von Merck, Haltbarkeit: 2 Jahre, nach Anbruch 2 Monate
15	Silbernitrat	: 0,01 mol/l bzw. 0,005 mol/l, Kalibrierlösung, wird durch Verdünnen der Lösung aus 6.4 hergestellt, Haltbarkeit 2 Monate
	Natriumchlorid	: 0,01 mol/l, Kalibrierlösung, Haltbarkeit: 6 Monate
20		Herstellung der Kalibrierlösung aus einer Ampulle, z. B. Titrisol7 von Merck mit $c(\text{NaCl})=0,1$ mol/l

Geräte und Software:

25	Bechergläser 150 ml, hohe Form
	Messzylinder 10 ml, 25 ml und 100 ml
	Titrationenautomat, z. B. Metrohm 682 mit Silberstab- und Ag/AgCl-Referenzelektrode
	Magnetrührwerk und teflummantelte Rührstäbchen

30

Arbeitsvorschrift:

Die entsprechende Probenmenge wird in ein 150-ml-Becherglas gegeben und mit 20 ml Ethanol und 80 ml Essigsäure versetzt. Anschließend wird potentiografisch mit Silbernitrat-Lösung titriert. Mit den gleichen Reagensmengen wird ein Blindwert ermittelt.

Auswertung:

Der Titroprozessor wird in aller Regel so programmiert, dass nach der Titration direkt der Massenanteil an Chlorid in mg/kg ausgedruckt wird.

Dafür sowie für die manuelle Auswertung gilt folgende Formel:

$$\frac{(V_T - V_{BI}) \times c_{AgNO_3} \times 35,5 \times 1\,000}{E} = \text{mg Cl}^- / \text{kg}$$

V_T = Verbrauch an $AgNO_3$ -Lösung in ml

V_{BI} = Ermittelter Blindverbrauch an $AgNO_3$ -Lösung in ml

c_{AgNO_3} = Konzentration der $AgNO_3$ -Lösung in mol/l

35,5 = Molare Masse von Chlorid in g/mol

1 000 = Umrechnungsfaktor in g/kg

E = Einwaage in g

Beispiel 1

Herstellung von 3-(n-Butylamino)propyltrimethoxysilan

328,95 g n-Butylamin wurden in einem 1-l-Büchi-Glasautoklaven vorgelegt. Bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 3,2 bar wurden 298,5 g CPTMO mittels einer Pumpe dosiert (5 ml/min). Nach Beendigung der Dosierung wurde die Reaktion

2 h bei 155 °C gehalten, anschließend auf 140 °C abgekühlt. Nach dem Entspannen des Reaktors wurde das n-Butylamin bei 145 °C destillativ entfernt. Der Kristallbrei wurde mit 1295 g Toluol versetzt und warm in einen Scheidetrichter überführt. Dann wurde eine kalte wässrige Lösung (113,2 g NaOH und 329 g H₂O) zugegeben und
5 30 s intensiv gemischt. Die anschließende Phasentrennung dauerte 30 s.

Auswaage wässrige Phase: 497 g

Auswaage organ. Phase: 1609 g

Die organische Phase wurde bei 89 bis 95 mbar und 57 bis 65 °C am
10 Rotationsverdampfer vom Toluol befreit. Anschließend wurde das Produkt bei 3 mbar und 126 °C destilliert.

1. Fraktion (Toluol): 1217 g

2. Fraktion (Produkt): 271,9 g, klare farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 72 %

Patentansprüche:

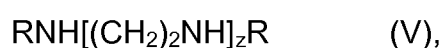
1. Verfahren zur Aufarbeitung eines Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilans,
 5 wobei man dem Ammoniumhalogenide und/oder organische Aminhydrohalogenide enthaltenden aminofunktionellen Organosilan
 - optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt,
 - eine wässrige Lauge zugibt,
 - reagieren lässt,
 10 - anschließend die wässrige von der organischen Phase trennt,
 - aus der organischen Phase gegebenenfalls vorliegendes Lösemittel entfernt und
 - die verbliebene organische Phase gewinnt.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass man zunächst
 - ein halogenfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel (IV)



worin X für Cl, Br oder J steht, Z eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ darstellt, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für ein Wasserstoff (H)
 25 oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist,

30 mit überschüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin der allgemeinen Formel (V)



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

5 umsetzt,

- aus dem so erhaltenen Gemisch an Reaktionsprodukten den überschüssigen Ammoniak bzw. nicht umgesetztes organisches Amin sowie gegebenenfalls angefallenes, festes Salz abtrennt, wobei man optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzen kann, und anschließend

10 - so erhaltenes Ammoniumhalogenide und/oder Aminhydrohalogenide enthaltendes Produktgemisch wässrig aufarbeitet, wobei man

- optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt,

- ein wässrige Lauge zugibt,

- reagieren lässt,

15 - die wässrige von der organischen Phase trennt,

- gegebenenfalls aus der organischen Phase Lösemittel entfernt und

- aus der verbliebenen organischen Phase mindestens ein aminofunktionelles Organosilan gemäß Formel (I)

20
$$R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n} \quad (I),$$

worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt, Z für eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe – CH₂–, –(CH₂)₂–, –(CH₂)₃–, –(CH₂)₄– oder –(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)– steht, n
25
30 gleich 0, 1, 2 oder 3 und z gleich 0, 1 oder 2 sind,

gewinnt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man dem Produktgemisch aus der Aminosilansynthese unter Rühren ein
unpolares organisches Lösemittel zugibt, weiter eine starke, wässrige Lauge
5 zusetzt, unter guter Durchmischung über 10 Sekunden bis 30 Minuten reagieren
und anschließend die Ausbildung von zwei Phasen gewähren lässt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass man als unpolares organisches Lösemittel Toluol einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als wässrige Lauge eine Natron- oder Kalilauge einsetzt.
15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man eine wässrige Lauge mit einem pH-Wert von 12 bis 14 einsetzt.
- 20 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man nach Zugabe der Lauge bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis
100 °C reagieren lässt.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man vorliegendes organisches Lösemittel aus der organischen Phase unter
Umgebungsdruck oder vermindertem Druck abdestilliert.
- 30 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die nach der Phasentrennung verbleibende organische Phase filtriert.

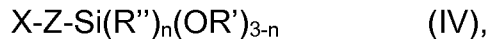
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

indem man

- A) ein halogenfunktionelles Organosilan der allgemeinen Formel (IV)

5



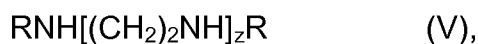
worin X für Cl, Br oder J steht, Z eine bivalente Alkylgruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ darstellt, Gruppen R' gleich oder verschieden sind und R' für ein Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, Gruppen R'' gleich oder verschieden sind und R'' für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe steht, und n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist,

10

15

mit überschüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin der allgemeinen Formel (V)

20



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für Wasserstoff (H) oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und z gleich 0, 1 oder 2 ist,

25

unter Druck und Temperaturerhöhung in flüssiger Phase umsetzt,

- B) anschließend überschüssiges Ammoniak oder organisches Amin abtrennt und dabei Ammoniumhalogenid oder organisches Aminhydrohalogenid vollständig in der flüssigen Phase gelöst bleibt,

30

- C) die so erhaltene Flüssigphase in einen Kristallisator überführt,

wobei man optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt und den Kristallisator auf einer niedrigeren Druckstufe als die vorhergehende Reaktionsstufe oder bei Umgebungsdruck betreibt, Ammoniumhalogenid bzw. organisches Aminhydrohalogenid und Rohprodukt trennt,

5

- D) dem so erhaltenes Rohprodukt bzw. Produktgemisch, optional mindestens ein unpolares organisches Lösemittel zusetzt, eine wässrige Lauge zugibt, reagieren lässt, anschließend die wässrige von der organischen Phase trennt, aus der organischen Phase Lösemittel entfernt und

10

- E) die im Sumpf verbleibende organische Phase filtriert und/oder mittels Destillation mindestens ein aminofunktionelles Organosilan gemäß Formel (I) gewinnt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/054282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/20

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, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 101 40 563 A1 (DEGUSSA [DE]) 27 February 2003 (2003-02-27) cited in the application paragraph [0001]; claim 1	1-10
Y	DE 41 30 643 A1 (DEGUSSA [DE]) 18 March 1993 (1993-03-18) Seite 1, Zeile 1- Seite 2, Zeile 34, insbesondere Seite 2, Zeile 27	1-10

☐ 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 September 2009

Date of mailing of the international search report

21/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10140563	A1	27-02-2003	NONE
DE 4130643	A1	18-03-1993	EP 0532872 A1 24-03-1993
		JP 3352724 B2 03-12-2002	
		JP 5194549 A 03-08-1993	
		US 5260470 A 09-11-1993	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F7/20

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, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 101 40 563 A1 (DEGUSSA [DE]) 27. Februar 2003 (2003-02-27) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0001]; Anspruch 1	1-10
Y	DE 41 30 643 A1 (DEGUSSA [DE]) 18. März 1993 (1993-03-18) Seite 1, Zeile 1- Seite 2, Zeile 34, insbesondere Seite 2, Zeile 27	1-10

☐ 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

1. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/2009

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

Richter, Herbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10140563	A1	27-02-2003	KEINE
DE 4130643	A1	18-03-1993	EP 0532872 A1 24-03-1993
		JP 3352724 B2 03-12-2002	
		JP 5194549 A 03-08-1993	
		US 5260470 A 09-11-1993	