

(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
20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/123356 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054108

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2012 (09.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011005581.9 15. März 2011 (15.03.2011) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STANJEK, Volker**
[DE/DE]; Nelkenweg 5, 84539 Ampfing (DE).
IMLINGER, Nicolas [AT/AT]; Loidersdorf 30, A-5120
St. Pantaleon (AT). **WESTERMAYER, Heribert**
[DE/DE]; Dr. -Nitzsche-Weg 29, 84489 Burghausen (DE).
WEWERS, Wolfgang [DE/DE]; Bertolt-Brecht-Straße 20,
84489 Burghausen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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.

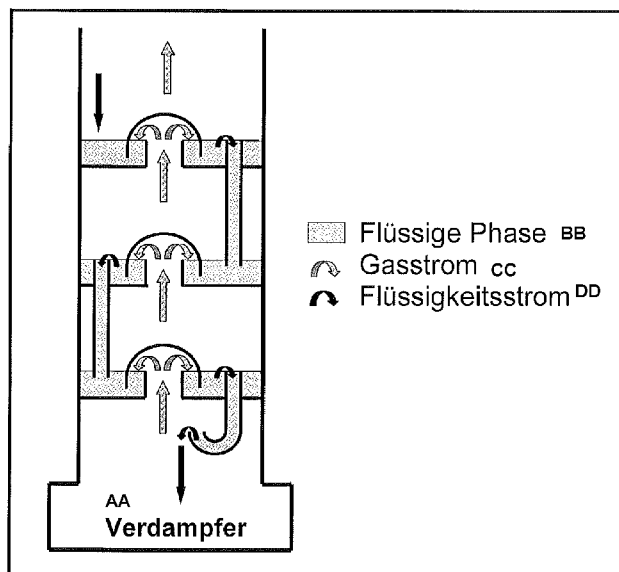
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING SiOC-CONTAINING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SiOC-ENTHALTENDER VERBINDUNGEN

Fig. 2



AA Vaporizer
BB Liquid phase

CC Gas stream
DD Liquid stream

(57) Abstract: The invention relates to a process for the continuous preparation of compounds (SC) containing SiOC groups, in which a silane (SI) having silicon-bonded chlorine atoms is reacted with an alcohol (A) and optionally water with liberation of hydrogen chloride, where at least part of the reaction is carried out in a reaction column in which the gaseous phase (PG) all together contains at least 80% by weight of alcohol (A), hydrogen chloride and optionally water and optionally inert gas and the liquid phase (PF) all together contains at least 80% by weight of silane (SI), silicon-containing intermediates (SB) and compounds (SC) containing SiOC groups and optionally an inert solvent, characterized in that the alcohol (A) is passed a plurality of times through the liquid phase (PF) by a) the reaction column being provided with internals (E) which conduct the gas phase (PG) in bubble form through the liquid phase (PF) and/or by b) the reaction column being provided with a vaporizer (V) which functions according to a cross-current principle.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von SiOC-Gruppen enthaltenden Verbindungen (SC), bei dem ein Silan (SI) mit siliciumgebundenen Chloratomen mit einem Alkohol (A) und gegebenenfalls Wasser unter Freisetzung von Chlorwasserstoff umgesetzt wird, wobei zumindest ein Teil der Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, in der die gasförmige Phase (PG) zusammengekommen mindestens 80 Gew.-% Alkohol (A), Chlorwasserstoff und gegebenenfalls Wasser und gegebenenfalls inertes Gas und die flüssige Phase (PF) zusammengekommen mindestens 80 Gew.-% Silan (SI), siliciumhaltige Zwischenprodukte (SB) und SiOC-Gruppen enthaltende Verbindungen (SC) und gegebenenfalls ein inertes Lösungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol (A) mehrfach durch die flüssige Phase (PF) hindurch geleitet wird a) indem die Reaktionskolonne mit Einbauten (E) versehen ist, die die Gasphase (PG) in Blasenform durch die flüssige Phase (PF) leiten und/oder b) indem die Reaktionskolonne mit einem Verdampfer (V) versehen ist, der nach einem Querstromprinzip funktioniert.

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung SiOC-enthaltender Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung SiOC-enthaltender Verbindungen, vorzugsweise zur Herstellung von Alkoxysilanen und alkoxyreicher Siliconharze.

Bei diesem meist als „Alkoxylierung“ bezeichneten Verfahren wird von den entsprechenden Chlorsilanen ausgegangen, deren siliciumgebundenen Chloratome gegen Alkoxygruppen ausgetauscht werden. Dies gelingt durch eine Umsetzung der Chlorsilane mit dem jeweiligen Alkohol oder aber einem Alkohol-Wassergemisch unter Freisetzung von Salzsäure. Wird der reine Alkohol eingesetzt, werden dabei Alkoxysilane erhalten, wohingegen die Verwendung von Alkohol-Wasser-Gemischen zu der Bildung alkoxyfunktionellen Siloxanen führt. Dabei kann die mittlere Molekülmasse der entstehenden Siloxane über den Wassergehalt der eingesetzten Alkohol-Wassermischungen nahezu beliebig variiert werden.

Aus Kostengründen ist es dabei wünschenswert, die Alkoxylierung in einem kontinuierlichen Prozess durchzuführen. Entsprechende Verfahren sind bereits bekannt und beispielsweise in EP 1205505 oder EP 1686132 sowie den dort zitierten Literaturstellen beschrieben.

Diese Alkoxylierungsverfahren werden typischerweise in Anlagen durchgeführt, die aus einem (Vor-)Reaktor und ein oder zwei Kolonnen für eine Reaktivdestillation bestehen. Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage für das in EP 1686132 beschriebene kontinuierliche Alkoxylierungs-Verfahren. Die in Fig. 1 dargestellte Kolonne 2 ist dabei prinzipiell optional, zur Erreichung einer Produktqualität, die nur noch einen gerin-

gen Anteil an siliciumgebundenen Chloratomen enthält ist der Einsatz der zweiten Kolonne jedoch vorteilhaft.

In einer derartigen Anlage werden Alkohol und Chlorsilan in einem Gegenstromprinzip miteinander in Kontakt gebracht. So wird das Chlorsilan zunächst in einem vorgeschalteten Reaktor mit einer bezogen auf die Chloratome meist unterstöchiometrischen Menge Alkohol in Kontakt gebracht, wobei sich ein teilweise alkoxyliertes Silanprodukt und gasförmiger Chlorwasserstoff bildet. Der Alkohol kann dabei direkt zugesetzt werden oder aber (in mehr oder weniger salzsäurehaltiger Form) aus der Kolonne 1 oder auch Kolonne 2 stammen. Der Chlorwasserstoff wird als Abgas aus der Anlage entfernt, wohingegen das Silan in die Kolonne 1 überführt und dort im oberen Kolonnenteil oder sogar am Kolonnenkopf eingespeist wird.

In Kolonne 1 fließt das Silan von oben nach unten, wohingegen der jeweilige Alkohol am Fuß der Kolonne über einen Umlaufverdampfer verdampft und in gasförmiger Form in Gegenrichtung bewegt wird. Die Kolonne 1 bietet dabei durch Füllkörpereinsätze eine große Oberfläche zwischen gasförmiger und flüssiger Phase, so dass es zu einem intensiven Kontakt zwischen Silan und Alkohol kommt. Dadurch können die noch vorhandenen siliciumgebundenen Chloratome gegen Alkoxygruppen ausgetauscht werden. Das deutlich chlorärmere Silan wird schließlich aus dem Destillationsumpf des Umlaufverdampfers abgeführt, wohingegen der entsprechend salzsäure Alkohol am Kopf der Kolonne 1 anfällt.

Der saure Alkohol kann weiter in den Reaktor geleitet werden, wohingegen das Silan je nach Reinheit direkt als Endprodukt verwertet oder aber in Kolonne 2 überführt werden kann.

Die Kolonne 2 funktioniert dabei nach einem identischem Prinzip wie die Kolonne 1 und dient – sofern notwendig – einer weiteren Abreicherung von siliciumgebundenen Chloratomen in der Silanphase. Das über Kopf erhaltene Alkohol-Salzsäure-Gemisch
5 kann dabei weiter in die Kolonne 1 oder alternativ auch direkt in den Reaktor geleitet werden.

Dabei ist es möglich, die gesamte für den Prozess benötigte Alkoholmenge bereits am Fuß von Kolonne 2 einzusetzen und dem Silanstrom durch beide Reaktionskolonnen hindurch entgegen zu
10 führen. Ebenso kann ein Teil des Prozessalkohols aber auch erst an anderen Stellen, z.B. am Fuß oder aber verschiedenen Dosierpunkten von Kolonne 1 oder auch erst im Reaktor zugesetzt werden.

Selbstverständlich ist es ebenfalls möglich, diesen Prozess nicht mit dem reinen Alkohol sondern stattdessen mit einem Alkohol-Wassergemisch durchzuführen. Das Wasser substituiert dabei gleich zwei Chloratome an unterschiedlichen Siliciumatomen,
20 so dass letztendlich eine Siloxaneinheit entsteht. Anstelle von monomeren Alkoxysilanen werden somit oligomere alkoxygruppenreiche Siloxane erhalten. An dem oben dargestellten Prozessprinzip ändert sich dadurch jedoch nichts.

Bei diesem kontinuierlichen Prozess ist es wünschenswert, eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, dito, ein Produkt zu erhalten, das keine bzw. nur noch möglichst wenige siliciumgebundene Chloratome enthält. So wären am Siliciumatom verbleibende Chloratome leicht durch andere Verbindungen mit
30 aktivem Wasserstoff substituierbar, weshalb es in folgenden Synthesestufen und/oder Anwendungen der jeweiligen Produkte zu einer Chlorid- bzw. Salzsäurefreisetzung käme, die sich fast immer massiv störend auswirken würde. Zwar sind Verfahren zur

Nachbearbeitung von Alkoxysilanen und/oder Alkoxysiloxanen mit am Silicium verbliebenen Chloridresten bekannt, z.B. aus EP 0999215 oder EP 0997468, jedoch sind jedwede Nachbearbeitungen mit zusätzlichen Prozessschritten verbunden. Aus Kostengründen ist es daher in jedem Falle vorteilhaft, wenn der Alkoxylierungsprozess direkt zu Alkoxysilanen und/oder Alkoxysiloxanen mit hinreichend niedrigem Gehalt an siliciumgebundenen Chloratomen führt.

Neben einer möglichst vollständigen Entfernung des siliciumgebundenen Chlors ist selbstverständlich ebenfalls erstrebenswert, den dafür benötigten Alkohol bzw. das dafür benötigte Alkohol-Wassergemisch nicht oder nur geringfügig überstöchiometrisch einzusetzen und dementsprechend möglichst reinen Chlorwasserstoff als Coprodukt zu gewinnen. Dies gilt umso mehr, als dass im Überschuss eingesetzter Alkohol natürlich nicht rein, sondern als Mischung mit Chlorwasserstoff anfällt. In diesem sauren Alkohol kommt es bereits bei Raumtemperatur zu einer nucleophilen Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch das Chlorid. D.h. es bilden sich die entsprechenden Chloralkane und Wasser. Eine Aufarbeitung dieser komplexen Mischungen aus Alkohol, Chloralkan, Wasser und Chlorwasserstoff mit dem Ziel, wieder einsetzbare Wertstoffe zu erhalten, ist meist sehr aufwändig und wenig rentabel.

Das Ziel, ohne größere Alkoholüberschüsse zu hinreichend chlorarmen Alkoxysilanen zu gelangen, gelingt jedoch bei den Verfahren entsprechend des Standes der Technik nur bei einigen ausgewählten Silanen. Insbesondere Silane mit größeren siliciumgebundenen Alkylgruppen lassen sich mit diesen Verfahren nur äußerst unvollständig alkoxylieren und/oder benötigen große Alkoholüberschüsse.

Aufgabe war daher die Entwicklung eines Verfahrens zur Alkoxylierung von Chlorsilanen, das diese Nachteile der Verfahren entsprechend des Standes der Technik nicht mehr bzw. nur noch in deutlich vermindertem Ausmaß aufweist.

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von SiOC-Gruppen enthaltenden Verbindungen (SC), bei dem ein Silan (SI) mit siliciumgebundenen Chloratomen mit einem Alkohol (A) und gegebenenfalls Wasser unter Freisetzung von Chlorwasserstoff umgesetzt wird, wobei zumindest ein Teil der Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, in der die gasförmige Phase (PG) zusammengenommen mindestens 80 Gew.-% Alkohol (A), Chlorwasserstoff und gegebenenfalls Wasser und gegebenenfalls inertes Gas und die flüssige Phase (PF) zusammengenommen mindestens 80 Gew.-% Silan (SI), siliciumhaltige Zwischenprodukte (SB) und SiOC-Gruppen enthaltende Verbindungen (SC) und gegebenenfalls ein inertes Lösungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol (A) mehrfach durch die flüssige Phase (PF) hindurch geleitet wird

a) indem die Reaktionskolonne mit Einbauten (E) versehen ist, die die Gasphase (PG) in Blasenform durch die flüssige Phase (PF) leiten und/oder

b) indem die Reaktionskolonne mit einem Verdampfer (V) versehen ist, der nach einem Querstromprinzip funktioniert.

25

Sämtliche Bestandteile sowohl der flüssigen Phase (PF) als auch der Gasphase (PG) addieren sich jeweils auf 100 Gew.-%.

Der nach einem Querstromprinzip funktionierende Verdampfer (V) weist das Charakteristikum auf, dass die aus der Kolonne kommenden, flüssigen siliciumhaltigen Verbindungen (SI), (SB) und/oder (SC) eine Wegstrecke entlang strömen, die mindestens 2

30

Dosierpunkten für den zu verdampfenden Alkohol (A) aufweist und der Alkohol (A) zumindest teilweise zwischen diesen Dosierpunkten verdampft wird, wobei der verdampfte Alkohol (A) der einzelnen Segmente gebündelt und zumindest in Teilen in die Kolonne überführt wird. Dabei geht der Gasstrom eines Segments nicht durch die flüssige Phase des vorherigen Segments. Die siliciumhaltigen Verbindungen (SI), (SB) und/oder (SC) werden am Ende der Wegstrecke in flüssiger Form gewonnen. D.h. in dem Verdampfer (V) läuft der Strom des zu verdampfenden Alkohols dem Strom der aus der Kolonne kommenden siliciumhaltigen Verbindungen nicht entgegen, sondern „quert“ ihn.

Bevorzugt enthält die in der Kolonne befindliche gasförmige Phase (PG) insgesamt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Alkohol, Chlorwasserstoff und gegebenenfalls Wasser und gegebenenfalls ein inertes Gas.

Als inertes Gas können beispielsweise Stickstoff, Luft, Edelgase oder verdampfte Lösungsmittel, vorzugsweise leichtflüchtige Lösungsmittel wie Ether (z.B. Diethylether, THF), Ester (z.B. Ethylacetat), Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan, Ethan, Propan, Butan), Ketone (z.B. Aceton) verwendet werden. Bevorzugt wird auf die Verwendung eines inerten Gases jedoch verzichtet.

Die in der Reaktionskolonne befindliche flüssige Phase (PF) enthält bevorzugt insgesamt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Silan (SI), siliciumhaltige Zwischenprodukte (SB) und SiOC-Gruppen enthaltende Verbindungen (SC) und gegebenenfalls inerte Lösungsmittel.

30

Inerte Lösungsmitteln sind vorzugsweise aprotische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether,

Di-isopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, 5 Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol; Siloxane, insbesondere lineare Dimethylpolysiloxane mit Trimethylsilylendgruppen mit bevorzugt 0 bis 6 Dimethylsiloxaneinheiten, oder cyclische Dimethylpolysiloxane mit bevorzugt 4 bis 7 Dimethylsiloxaneinheiten, beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethyl- 10 cyclopentasiloxan;

Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Di-isopropylketon, Methyl-isobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethyl-isobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel. 15 Schwerflüchtige Lösungsmittel sind bevorzugt, beispielsweise Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, DMSO und DMF.

Bevorzugt wird auf die Zugabe eines inerten Lösungsmittels jedoch verzichtet. Die flüssige Phase (PF) enthält vorzugsweise 20 mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% Silan (SI), siliciumhaltige Zwischenprodukte (SB) und SiOC-Gruppen enthaltende Verbindungen (SC).

25

Der bei der Alkoxylierung entstehende Chlorwasserstoff sowie gegebenenfalls noch nicht abreagierte Alkoholmengen werden vorzugsweise am Kopf der Reaktionskolonne abgezogen. Die bei der Alkoxylierung entstehenden SiOC-Gruppen enthaltenden Verbindun- 30 gen (SC) werden vorzugsweise aus dem Verdampfer (V) gewonnen.

Der Erfindung liegt die überraschende Tatsache zugrunde, dass der erfindungsgemäß erzwungene intensive Kontakt zwischen der

flüssigen, die siliciumhaltigen Verbindungen enthaltenden Phase (PF) und dem Alkohol (A) zu einem Produkt (SC) mit deutlich niedrigerem Restgehalt an siliciumgebundenen Chloratomen führt. Dies ist insofern äußerst bemerkenswert, als das entsprechend
5 des Standes der Technik davon auszugehen war, dass auch eine herkömmliche Füllkörperkolonne mit einem herkömmlichen Verdampfer, z.B. einem Umlaufverdampfer, zu einem hinreichend intensiven Kontakt zwischen beiden o.g. Stoffströmen führt. Dies ist überraschenderweise jedoch nicht der Fall.

10 Bevorzugt handelt es sich bei den oben genannten Kolonneneinbauten (E), die den Gasstrom (PG) in Blasenform durch die flüssige Phase (PF) leiten, um Glockenböden. Das Prinzip von Glockenbodenkolonnen ist seit langem bekannt und wird in zahllosen
15 Lehrbüchern, beispielsweise im Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, ISBN 3-326-00076-6, beschrieben. Zudem wird die Funktionsweise einer Glockenbodenkolonne in Fig. 2 schematisch dargestellt: Während die flüssige Phase (PF) auf jedem Boden steht und durch Überläufe langsam von Boden zu Bo-
20 den nach unten fließt, strömt der Gasstrom (PG) durch sogenannte Glocken nach oben, wobei er beim Passieren jeder Glocke in Blasenform durch die flüssige Phase (PF) geleitet wird. Vorzugsweise weist ein typischer Glockenboden dabei nicht nur eine sondern zahlreiche mindestens 2, insbesondere mindestens 5 ein-
25 zeln Glocken auf. Vorzugsweise weisen die Einbauten (E) mindestens 2, besonders bevorzugt mindestens 3, insbesondere mindestens 5 Glockenböden auf.

Derartige Glockenbödenkolonnen sind bislang noch nie für konti-
30 nuierliche Alkoxylierungen eingesetzt worden und es ist völlig überraschend, dass sie zu deutlich besseren Ergebnissen führen als die in diesem Prozess etablierten und üblicherweise verwen-

deten Füllkörperkolonnen, wie sie im Stand der Technik (u.a. EP 1686132) beschrieben werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform eines nach dem Querstromprinzip funktionierenden Verdampfers (V) weist mindestens zwei, insbesondere mindestens 4 Segmente auf, durch die die aus der Reaktionskolonne kommende flüssigen Phase (PF) nacheinander strömen muss, wobei in jedem dieser Segmente jeweils Alkohol (A) zudosiert und verdampft wird, und der dabei entstehende gasförmige Alkoholstrom (PG) der einzelnen Segmente gebündelt und zumindest teilweise in die Reaktionskolonne überführt wird. Dabei geht der Gasstrom (PG) eines Segments nicht durch die flüssige Phase (PF) des vorherigen Segments. Die flüssigen SiOC-Gruppen enthaltenden Produkte (SC) werden aus dem letzten Segment ausge-
tragen.

Bevorzugt wird dabei als Verdampfer (V) ein Poolboiler oder Kettle-Type eingesetzt, dessen Mantelraum durch aufrecht stehende Umlenkbliche in einzelne Segmente aufgeteilt wird, und zwar in mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 4 Segmente. Die aus der Reaktionskolonne kommende, flüssige Phase (PF) muss nach dem Wehrüberlaufprinzip bei den Umlenkblichen durch diese Segmente strömen, wobei in jedem dieser Segmente jeweils Alkohol (A) zugesetzt und verdampft wird, und der dabei entstehende gasförmige Alkoholstrom (PG) der einzelnen Segmente gebündelt und zumindest teilweise in die Reaktionskolonne überführt wird. Im Folgenden wird dieses Verdampfungsprinzip als Segment-Verdampfer (V) bezeichnet.

Die Funktionsweise eines typischen Segment-Verdampfers (V) ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt: Die aus der Reaktionskolonne kommende flüssige Phase (PF) wird in ein erstes Segment überführt. Von dort fließt sie sukzessive in weitere Segmente,

bis sie schließlich aus dem letzten Segment ausgetragen wird. In jedem dieser Segmente wird Alkohol (A) eingetragen und verdampft. Der verdampfte Alkohol (PG) der einzelnen Segmente wird gebündelt und vorzugsweise in die Reaktionskolonne überführt.

5 Dabei geht der Gasstrom eines Segments (PG) nicht durch die flüssige Phase (PF) des vorherigen Segments. Die in die verschiedenen Segmente eingetragene Alkoholmenge (A) kann gleich oder verschieden sein.

Gegebenenfalls kann zur weiteren Reduktion des Restchloridgehaltes in der letzte Segmentkammer neben dem Alkohol (A) auch
10 ein Metallalkoholat, vorzugsweise ein Alkalimetallalkoholat des entsprechenden Alkohols zugegeben werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines nach dem Querstromprinzip funktionierenden Verdampfers (V) besteht aus einem
15 Fallfilm oder Dünnschichtverdampfer, bei dem die aus der Reaktionskolonne kommende flüssige Phase (PF) im oberen Fallfilm-/Dünnschichterbereich dosiert wird und dann an der Wand des Fallfilm- bzw. Dünnschichtverdampfers entlang läuft, wobei der
20 zu verdampfende Alkohol (A) an mindestens zwei Stellen innerhalb des Fallfilm- oder Dünnschichters dosiert wird. Vorzugsweise wird er an mindestens drei, besonders bevorzugt an mindestens vier unterschiedlichen Stellen dosiert. Die Dosierung des Alkohols (A) kann dabei sowohl durch Öffnungen in der Wand
25 des Fallfilm- bzw. Dünnschichtverdampfers erfolgen, oder indem der Alkohol (A) aus im Inneren des Verdampfers liegenden Dosierstellen gegen die die Verdampferwand gespritzt wird.

Der zugesetzte Alkohol (A) wird im Dünnschicht- bzw. Fallfilmverdampfer wenigstens in Teilen verdampft, wobei der dabei entstehende gasförmige Alkoholstrom (PG) zumindest teilweise in
30 die Kolonne überführt wird. Die SiOC-Gruppen enthaltenden Produkte (SC) werden in flüssiger Form an einem Ablauf am Ende der

Dünnschichter- bzw. Fallfilmstrecke aus dem Verdampfer ausgetragen.

Typischerweise werden - unabhängig von der konkreten Ausführungsform des Verdampfers (V) - mindestens 60% des im Verdampfer (V) verdampften Alkohols (PG) in die Reaktionskolonne überführt, wobei bevorzugt mindestens 80% des verdampften Alkohols (PG) in die Kolonne überführt werden, und besonders bevorzugt der gesamte verdampfte Alkohol (PG) in die Kolonne überführt wird.

Typischerweise weisen die flüssigen SiOC-Gruppen-haltigen Verbindungen (SC), die aus dem erfindungsgemäßen Verdampfer (V) ausgetragen werden, einen Alkoholgehalt < 8%, bevorzugt <3% und besonders bevorzugt <1% auf.

Um die gewünschten niedrigen Alkoholkonzentrationen in den aus dem Verdampfer (V) ausgetragenen Verbindungen (SC) zu erreichen, ist es vorteilhaft, wenn die Verdampfungstemperatur am Ende der Verdampfungsstrecke höher ist als an deren Anfang. Sofern es sich bei dem Verdampfer (V) um einen Segmentverdampfer handelt, lässt sich dies erreichen, indem im letzten Segment des Verdampfers (V) eine höhere Temperatur herrscht als in allen oder zumindest einigen vorangehenden Segmenten. Besonders günstig ist es, wenn die Temperatur der flüssigen Phase (PF) von Segment zu Segment entsprechend der Fließrichtung ansteigt.

Sofern es sich bei dem Verdampfer (V) um einen der oben beschriebenen Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer handelt, kann das gewünschte Profil der Verdampfungstemperatur durch eine entsprechende Regulierung der Verdampferleistung erreicht werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil der erfindungsgemäßen Umsetzung in einem Vorreaktor durchgeführt. Der Vorreaktor kann beispielsweise einen Rührkessel, einen Rohrreaktor oder einen Loop-Reaktor mit
5 oder ohne Zwangumlauf umfassen. In diesem Vorreaktor wird das als Edukt dienende Silan (SI) mit Alkohol (A) oder einem Alkohol-Wassergemisch umgesetzt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird gasförmig aus dem Reaktionsgemisch entfernt und die entstehende Produktmischung, die noch signifikante Mengen an siliciumgebundenen Chloratomen enthält, wird in eine erste Reaktionskolonne überführt.
10

Wird das erfindungsgemäße Verfahren nur mit einer Reaktionskolonne durchgeführt, handelt es sich bei dieser ersten Reaktionskolonne um eine Kolonne mit Einbauten (E) und/oder einem
15 Verdampfer (V).

Vorzugsweise wird im Vorreaktor eine gegebenenfalls wasserhaltige Alkohol-Salzsäure-Mischung eingesetzt, die aus der ersten
20 oder - falls vorhanden - aus der zweiten oder einer weiteren Reaktionskolonne stammt.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erfindungsgemäße Umsetzung zumindest teilweise in zwei oder mehr Reaktionskolonnen durchgeführt. In diesem Fall können sämtliche Reaktionskolonnen oder auch nur eine oder einige der Reaktionskolonnen, mit Einbauten (E) und/oder einem Verdampfer (V) versehen sein. Im letztgenannten Fall ist vorzugsweise die letzte Reaktionskolonne bezüglich der Fließ-
25 richtung der flüssigen Phase (PF) mit Einbauten (E) und/oder einem Verdampfer (V) versehen.
30

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Anlage bestehend aus einem Vorreaktor und zwei oder mehr Reaktionskolonnen durchgeführt. In diesem Fall können sämtliche Reaktionskolonnen oder auch nur eine oder einige der Reaktionskolonnen, mit Einbauten (E) und/oder einem Verdampfer (V) versehen sein. Im letztgenannten Fall ist vorzugsweise die letzte Reaktionskolonne bezüglich der Fließrichtung der flüssigen Phase (PF) mit Einbauten (E) und/oder einem Verdampfer (V) versehen.

Die als Edukt dienenden Silane (SI) werden dabei vorzugsweise zunächst im Vorreaktor zu einer teilweisen Umsetzung mit dem Alkohol (A) oder einem Alkohol-Wasser-Gemisch gebracht. Danach wird die flüssige Phase (PF) nacheinander durch die einzelnen Reaktionskolonnen geleitet, in denen die erfindungsgemäße Umsetzung weitergeführt wird. Bevorzugt wird die flüssige Phase (PF) jeweils nahe am Kolonnenkopf dosiert und am Kolonnenfuß bzw. aus dem Verdampfer (V) der jeweiligen Reaktionskolonne aus der Reaktionskolonne entfernt. Eine typische Wegstrecke der flüssigen Phase (PF) durch eine derartige Anlage bestehend aus einem Vorreaktor und mindestens zwei Reaktionskolonnen ist dabei in Fig. 1 schematisch dargestellt. Am Fuß bzw. aus dem Verdampfer (V) der letzten Reaktionskolonne wird das SiOC-Gruppenhaltige Produkt (SC) mit dem oben bereits beschriebenen Alkoholgehalt < 8%, bevorzugt <3% und besonders bevorzugt <1% erhalten.

Auch der gegebenenfalls wässrige Alkohol, das während der Reaktion entstehende Alkohol-Salzsäure-Gemisch bzw. die bei völligem Verbrauch des eingesetzten Alkohols (A) bzw. Alkohol-Wassergemisches in letzter Konsequenz entstehende weitgehend reine Chlorwasserstoff kann so durch die Anlage geführt werden, wie es in Fig. 1 skizziert ist. Gegebenenfalls ist es jedoch

günstiger, nicht den gesamten Alkohol (A) bzw. das gesamte Alkohol-Wassergemisch bereits am Fuß bzw. im Verdampfer der Kolonne 2 zuzugeben. So kann einen Teil des Alkohols (A) bzw. des Alkohol-Wassergemisches auch erst an einer anderen Stelle in
5 den Prozess eingebracht werden.

Besonders günstig ist es, wenn ein Teil des Alkohols (A) am Fuß bzw. im Verdampfer der Kolonne 2 zugegeben wird und das am Kopf dieser Kolonne gewonnene Alkohol-Salzsäuregemisch in kondensierter oder gasförmiger Form direkt in den Vorreaktor überführt wird. Der übrige Prozessalkohol wird zumindest zu großen Teilen am Fuß der Kolonne 1 zugegeben. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens hat den Vorteil, dass der in Kolonne 2 freigesetzte Chlorwasserstoff nicht mehr durch Kolonne 1 geleitet wird.
15

Wenn der erfindungsgemäße Prozess in einer Anlage durchgeführt wird, die aus einem Vorreaktor und mindestens 2 Reaktionskolonnen besteht, und - was eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt - nur die jeweils letzte Reaktionskolonne bezüglich der Fließrichtung der flüssigen Phase (PF) mit den Einbauten (E) und/oder dem Verdampfer (V) versehen ist, kann es sein, dass in dieser Reaktionskolonne nur noch ein relativ geringer Teil der Gesamtreaktion stattfindet. Trotzdem ist diese Reaktionskolonne mit den Einbauten (E) und/oder dem Verdampfer (V) vorteilhaft, um ein Produkt (SC) mit einem möglichst niedrigen Gehalt an siliciumgebundenen Chloratomen zu erhalten.
20
25

Vorzugsweise wird in der Kolonne mit den Einbauten (E) und/oder dem Verdampfer (V) der Gehalt der flüssigen Phase (PF) an siliciumgebundenen Chloratomen um 50% besonders bevorzugt um mindestens 70% oder sogar um mindestens 90% verringert.
30

Bevorzugt beträgt die Temperatur in den Reaktionskolonnen insbesondere in der oder den Reaktionskolonnen mit Einbauten (E) und/oder einem Verdampfer (V) mindestens 20 °C, besonders bevorzugt mindestens 40 °C, insbesondere mindestens 60 °C und
5 höchstens 160 °C, besonders bevorzugt höchstens 140 °C, insbesondere höchstens 130 °C.

Der im Prozess als Nebenprodukt entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird vorzugsweise von schwerer siedenden Verunreinigungen befreit, die ihrerseits wieder in den Prozess zurückgeführt werden können. Der gasförmige Chlorwasserstoff kann danach als Wertstoff weiter verwendet werden.

Bevorzugt dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von monomeren Alkoxysilanen, d.h. bei dem erfindungsgemäßen
15 Verfahren werden vorzugsweise Alkohole (A) mit einem Wassergehalt <8%, bevorzugt <4% und besonders bevorzugt <2% eingesetzt.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Silane (SI) der
20 allgemeinen Formel (1) eingesetzt



wobei

25 n für 0, 1, 2 oder 3 steht, und

R Wasserstoff oder einen monovalenten substituierten oder nicht substituierten organischen Rest bedeutet.

Sofern mehrere Reste R vorliegen können diese gleich oder verschieden sein.
30

Beispiele für R sind Wasserstoff und Kohlenwasserstoffreste wie Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, i-Propyl, Allyl, n-Butyl, i-

- Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, t-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, t-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, sowie die diversen Regioisomere des Nonyls, Decyls, Undecyls, Dodecyls, Tridecyls, Tetradecyls, Pentadecyls, Hexadecyls, Heptadecyls, Octadecyls etc.. Weitere Beispiele sind aromatische Reste R wie Phenyl oder Toloyl. Auch können die Reste R substituiert sein, z.B. mit Halogenen, wie z.B. beim Chlormethyl- oder Chlorpropylrest. Die Kohlenwasserstoffreste R weisen vorzugsweise mindestens 1 und höchstens 28, insbesondere höchstens 18 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind Alkylreste R. Weitere Beispiele für R sind γ -Acryloxypropoyl-, γ -Methacryloxypropyl-, Acryloxymethyl- oder Methacryloxymethylreste.
- Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Alkoxylierung der vergleichsweise schwerflüchtigen Silane (SI) der allgemeinen Formel (1) angewendet, die in einem oder mehreren Resten R mindestens 6 Kohlenstoffatome, bevorzugt mindestens 7 und besonders bevorzugt mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten.
- So wurde überraschenderweise gefunden, dass sich derartige vergleichsweise schwerflüchtigen Silane (SI) mit entsprechend großen siliciumgebundenen Alkylresten mit den Verfahren entsprechend des Standes der Technik besonders schlecht alkoxylieren lassen. D.h., Restgehalte an siliciumgebundenen Chloratomen unter 50 Gew.-ppm sind bei diesen Silanen (SI) mit diesen Verfahren ohne Nachbehandlung der jeweiligen Produkte meist nicht oder bestenfalls unter Einsatz sehr großer Alkoholüberschüsse erreichbar. Ebenso überraschend war die Entdeckung, dass sich bei diesen Silanen (SI) die Ergebnisse der kontinuierlichen Alkoxylierung durch Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich verbessern lassen.

Beispiele für Silane (SI) der allgemeinen Formel (1), für deren Alkoxylierung das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt eingesetzt wird, sind n-Octyl- oder i-Octyl-trichlorsilan.

5 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Alkoxylierung der vergleichsweise schwerflüchtigen Silane (SI) der allgemeinen Formel (1) angewendet, die einen Rest **R** mit mindestens 10 Kohlenstoffatome besitzen, die mindestens 2 Reste **R** besitzen, von denen einer mindestens 6 Kohlenstoffatome ent-
10 hält, oder aber die mindestens 2 Reste **R** besitzen, die beide jeweils mindestens 3 Kohlenstoffatome besitzen. Beispiele für Silane (SI), für deren Alkoxylierung das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt eingesetzt wird, sind Cyclohexylmethyl-dichlorsilan, Cyclohexyl-ethyl-dichlorsilan, Phenyl-
15 methyl-dichlorsilan, Phenyl-ethyl-dichlorsilan, Dicyclopentyl-dichlorsilan, Dicyclopropyl-dichlorsilan, n-Decyltrichlorsilan, n-Undecyltrichlorsilan, n-Dodecyltrichlorsilan, n-Tridecyltrichlorsilan, n-Tetradecyltrichlorsilan, n-Pentadecyltrichlorsilan, n-Hexydecyltrichlorsilan, sowie Al-
20 kyltrichlorsilane mit noch längeren Alkylketten.

Weitere Beispiele sind Silane (SI) der allgemeinen Formel (1) mit Si-C-gebundenen Polyetherketten, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglycolketten mit 2-20 Polyethereinheiten. Vorzugswei-
25 se sind die Polyetherketten dabei über einen Propylspacer an die Silylgruppe gebunden. Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für Mischungen aus polyetherfunktionellen Silanen, in denen die einzelnen Silane Polyetherketten mit unterschiedlicher Kettenlänge aufweisen, geeignet. Besonders bevorzugt
30 sind dabei Silane (SI) der allgemeinen Formel (1), die eine Si-gebundene Methylgruppe und eine über einen Propylspacer gebundene Polyetherkette mit 2-10 Ethereinheiten aufweisen.

Als Alkohole können in dem erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell sämtliche Verbindungen mit alkoholischer Hydroxylgruppe eingesetzt werden, deren Siedepunkt unter demjenigen des zu alkoxylierenden Silans liegt. Bevorzugte Alkohole weisen 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Beispiele sind 2-Methoxy-ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, oder n-Hexanol. Besonders bevorzugt werden Methanol und Ethanol eingesetzt und die entsprechenden Methoxy- bzw. Ethoxysilane hergestellt.

Alternativ können auch Mischungen verschiedener Alkohole, z.B. Ethanol-Methanol-Mischungen, eingesetzt werden, um zu Silanen mit gemischten Alkoxygruppen zu gelangen. Bevorzugt werden jedoch reine Alkohole eingesetzt.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiele

Im vorliegenden Beispiel wird Hexadecyltrichlorsilan mit Methanol in einer Labordoppelkolonne zu Hexydecyltrimethoxysilan umgesetzt. Das Silan Hexadecyltrichlorsilan wird mit einem Durchsatz von 100kg/h in den Kopf der ersten Kolonne dosiert und im Gegenstrom mit aufsteigenden Methanoldämpfen zum Hexadecyltrimethoxysilan umgesetzt. Zu diesem Zweck werden 26kg/h Methanol in den Sumpf der ersten Kolonne dosiert. Diese besteht aus 7 Schüssen, welche mit Füllkörpern gefüllt sind. Das teilalkoxylierte Silan wird aus dem Sumpf der ersten Kolonne über einen Zwischenverdampfer in den Kopf der zweiten Kolonne geführt. Die zweite Kolonne besitzt einen Schuss mit 4 Glockenböden im oberen Bereich der Kolonne 2, der zu Vergleichszwecken umfahren werden kann. In den Sumpf der zweiten Kolonne werden 10kg/h Methanol dosiert, um die Alkoxylierung zu vervollständigen. Das

Destillat der zweiten Kolonne wird gesammelt und mit dem Silan in den Kopf der ersten Kolonne gegeben. Das Produkt wird im Sumpf der zweiten Kolonne gewonnen.

Die Temperatur im Sumpf der Kolonne 1 beträgt 90°C, während sie
5 im Sumpf der Kolonne 2 140°C beträgt. Dieses Temperaturprofil wird sowohl bei Beispiel A als Beispiel B gefahren.

Untenstehende Tabelle zeigt den Vergleich der Variante ohne
(Beispiel A) und mit Glockenboden (Beispiel B) sowie die Do-
10 sierströme. Bei ansonsten identischen Rahmenbedingungen kann der Restchlorgehalt durch den Einsatz eines einzigen Schusses mit Glockenböden von 600ppm auf 200ppm gesenkt werden.

	Silan in Kopf Ko- lonne I	Methanol in Sumpf Kolonne I	Methanol in Sumpf Ko- lonne II	Rest HCl im Produkt
Beispiel A*	100	26	10	600
Beispiel B	100	26	10	200

15 * nicht erfindungsgemäss

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von SiOC-Gruppen
enthaltenden Verbindungen (SC), bei dem ein Silan (SI) mit
5 siliciumgebundenen Chloratomen mit einem Alkohol (A) und
gegebenenfalls Wasser unter Freisetzung von Chlorwasser-
stoff umgesetzt wird, wobei zumindest ein Teil der Umset-
zung in einer Reaktionskolonne durchgeführt wird, in der
die gasförmige Phase (PG) zusammengenommen mindestens 80
10 Gew.-% Alkohol (A), Chlorwasserstoff und gegebenenfalls
Wasser und gegebenenfalls inertes Gas und die flüssige Pha-
se (PF) zusammengenommen mindestens 80 Gew.-% Silan (SI),
siliciumhaltige Zwischenprodukte (SB) und SiOC-Gruppen ent-
haltende Verbindungen (SC) und gegebenenfalls ein inertes
15 Lösungsmittel enthalten,
dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol (A) mehrfach durch
die flüssige Phase (PF) hindurch geleitet wird
a) indem die Reaktionskolonne mit Einbauten (E) versehen
ist, die die Gasphase (PG) in Blasenform durch die flüssige
20 Phase (PF) leiten und/oder
b) indem die Reaktionskolonne mit einem Verdampfer (V)
versehen ist, der nach einem Querstromprinzip funktioniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der entstehende Chlor-
25 wasserstoff am Kopf der Reaktionskolonne abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Einbauten (E)
Glockenböden sind.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Einbauten (E) min-
destens 2 Glockenböden aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Verdampfer (V) mindestens zwei Segmente aufweist, durch die die aus der Reaktionskolonne kommende flüssigen Phase (PF) nacheinander strömt, wobei in jedem dieser Segmente jeweils Alkohol (A) zudosiert und verdampft wird, und der dabei entstehende gasförmige Alkoholstrom (PG) der einzelnen Segmente gebündelt und zumindest teilweise in die Reaktionskolonne überführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Verdampfer (V) ein Poolboiler oder Kettle-Type ist, dessen Mantelraum durch aufrecht stehende Umlenkbleche in mindestens 3 einzelne Segmente aufgeteilt wird, wobei die aus der Reaktionskolonne kommende, flüssige Phase (PF) nach dem Wehrüberlaufprinzip bei den Umlenkblechen durch diese Segmente strömen, wobei in jedem dieser Segmente jeweils Alkohol (A) zugesetzt und verdampft wird, und der dabei entstehende gasförmige Alkoholstrom (PG) der einzelnen Segmente gebündelt und zumindest teilweise in die Reaktionskolonne überführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem Silane (SI) der allgemeinen Formel (1) eingesetzt werden



wobei

n für 0, 1, 2 oder 3 steht, und

R Wasserstoff oder einen monovalenten substituierten oder nicht substituierten organischen Rest bedeutet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem Silane (SI) einen Rest R mit mindestens 10 Kohlenstoffatome besitzen, oder mindestens 2 Reste R besitzen, von denen einer mindestens 6

Kohlenstoffatome enthält, oder mindestens 2 Reste **R** besitzen, die beide jeweils mindestens 3 Kohlenstoffatome besitzen.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem die Alkohole (A) 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

Fig. 1

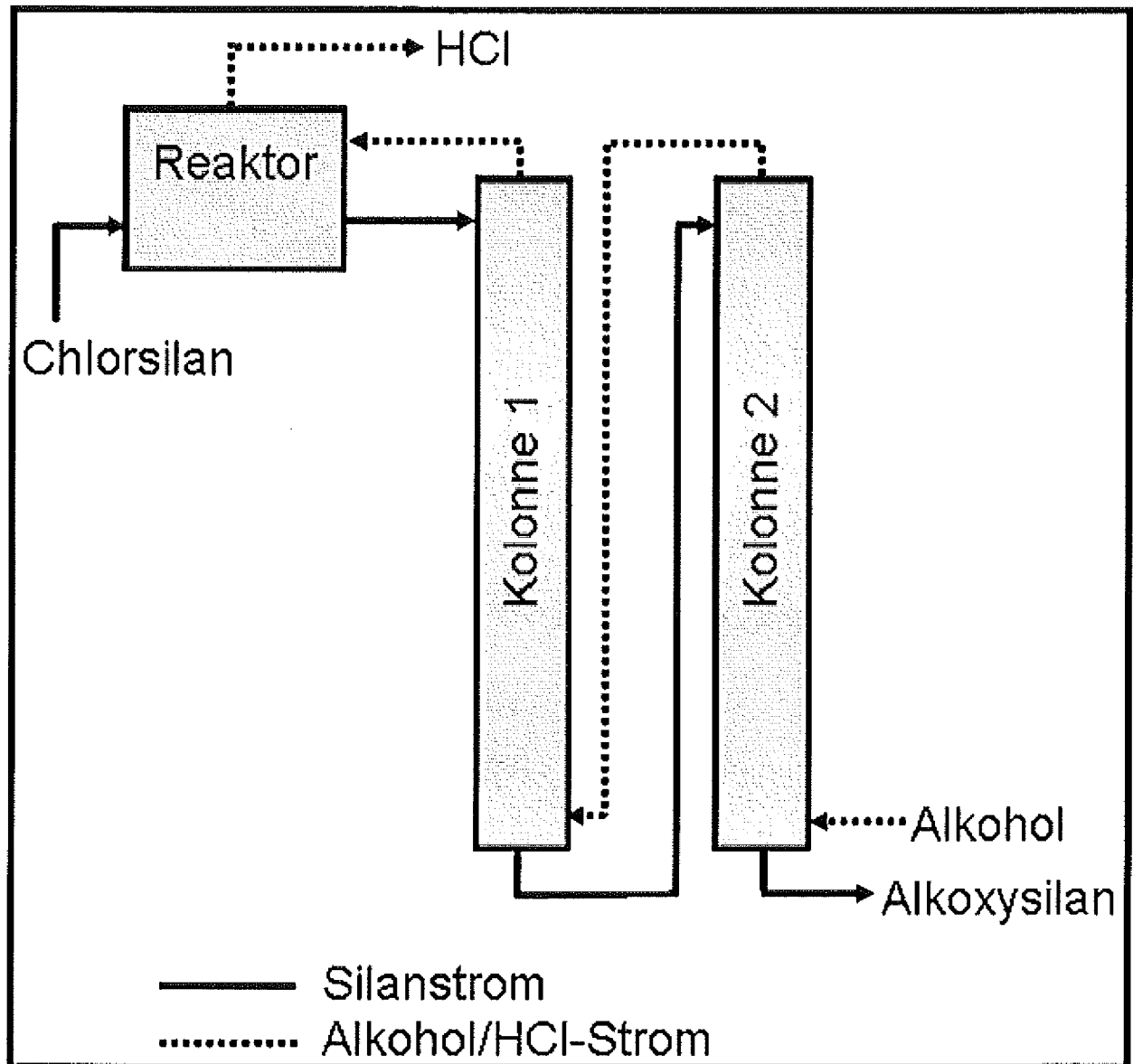


Fig. 2

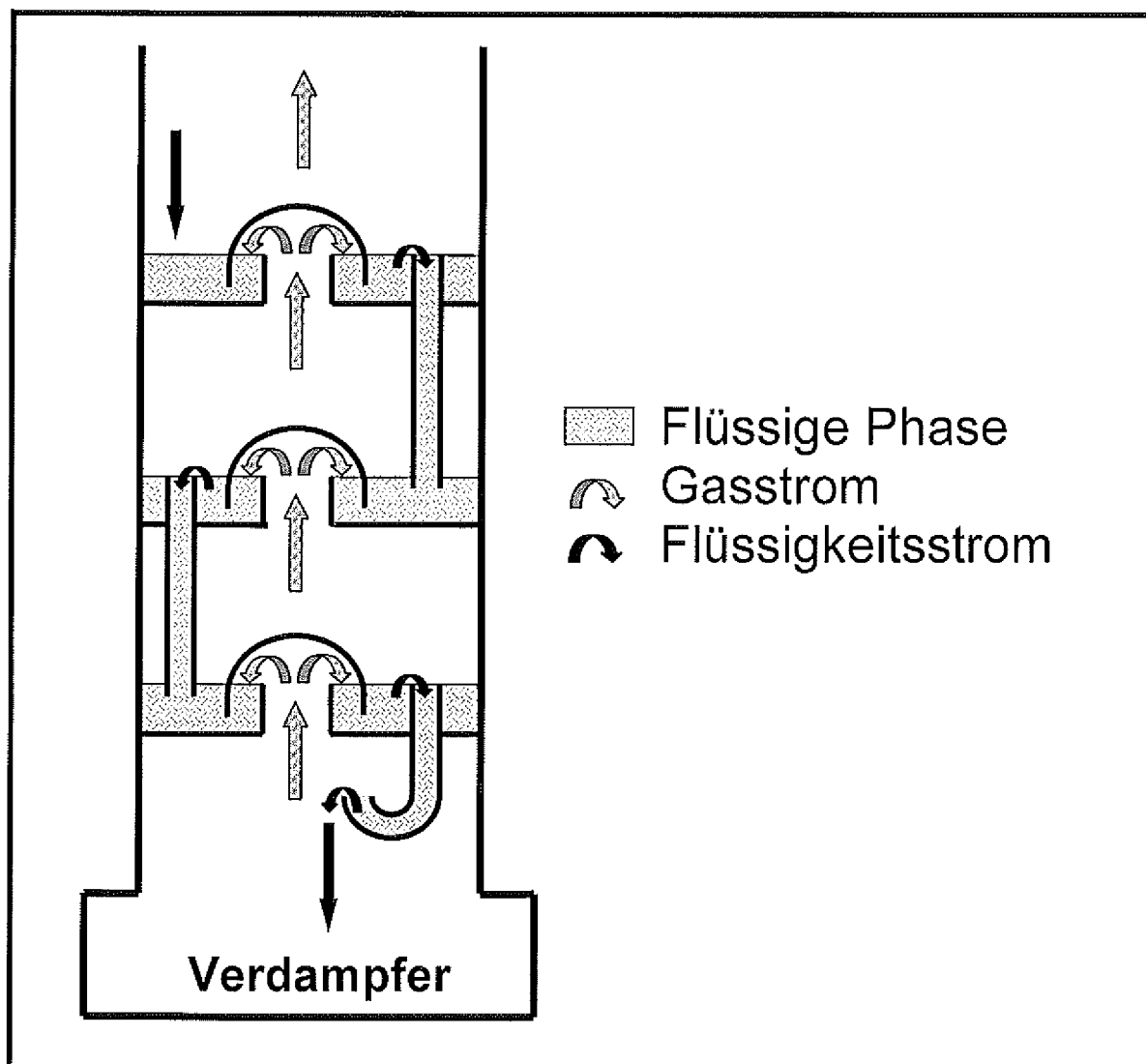
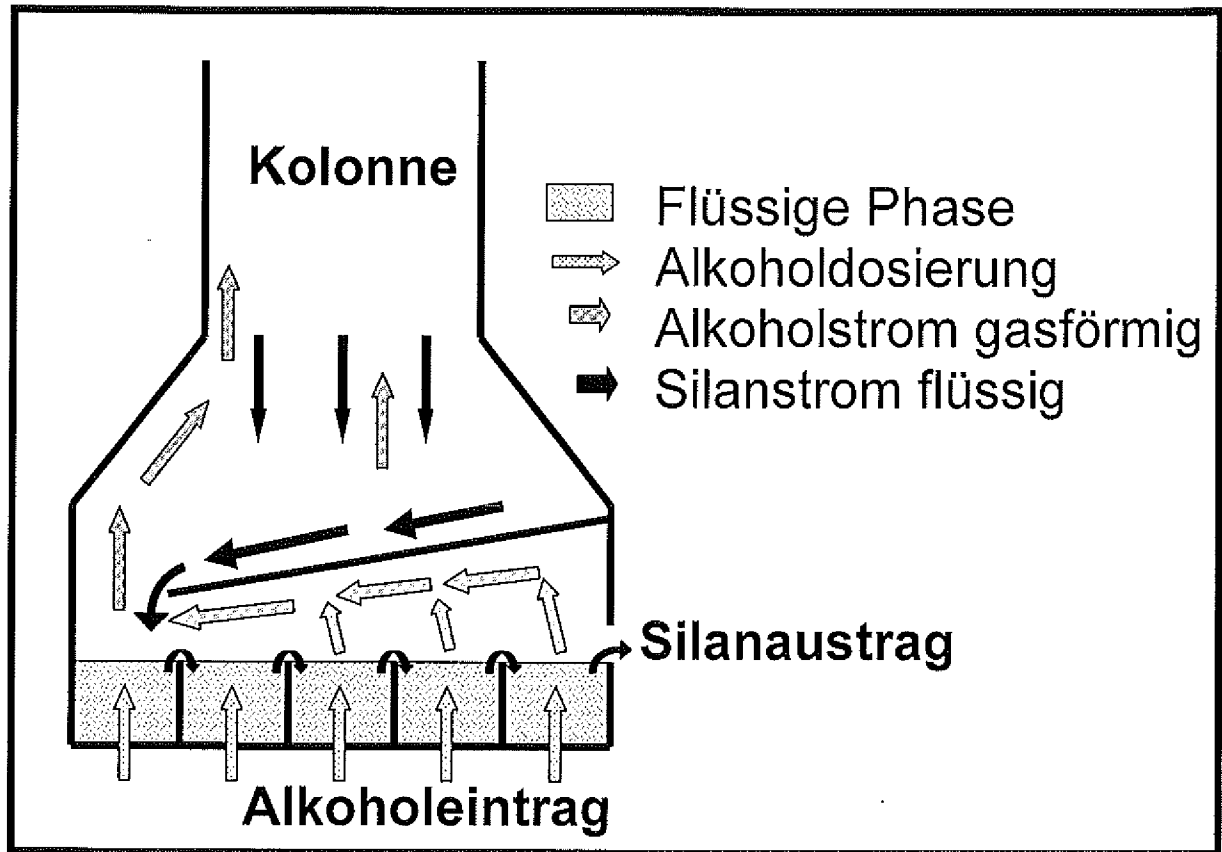


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054108A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F7/18
ADD.

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 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.
X	EP 1 205 505 A2 (DEGUSSA [DE]) 15 May 2002 (2002-05-15) cited in the application the whole document	1-9
X	----- EP 1 686 132 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2 August 2006 (2006-08-02) cited in the application the whole document -----	1-9



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 application or patent 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

22 May 2012

Date of mailing of the international search report

31/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bader, Karl Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1205505	A2	15-05-2002	AT 311411 T 15-12-2005
		DE 10056343 A1	16-05-2002
		DE 50108234 D1	05-01-2006
		EP 1205505 A2	15-05-2002
		ES 2250281 T3	16-04-2006
		JP 4083413 B2	30-04-2008
		JP 2002193980 A	10-07-2002
		US 2002086907 A1	04-07-2002

EP 1686132	A1	02-08-2006	CN 1810859 A 02-08-2006
		DE 102005003898 A1	03-08-2006
		EP 1686132 A1	02-08-2006
		JP 2006206589 A	10-08-2006
		KR 20060086838 A	01-08-2006
		US 2006167297 A1	27-07-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F7/18
 ADD.

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, 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.
X	EP 1 205 505 A2 (DEGUSSA [DE]) 15. Mai 2002 (2002-05-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	EP 1 686 132 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2. August 2006 (2006-08-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

22. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2012

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

Bader, Karl Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1205505	A2	15-05-2002	AT 311411 T 15-12-2005
		DE 10056343 A1	16-05-2002
		DE 50108234 D1	05-01-2006
		EP 1205505 A2	15-05-2002
		ES 2250281 T3	16-04-2006
		JP 4083413 B2	30-04-2008
		JP 2002193980 A	10-07-2002
		US 2002086907 A1	04-07-2002

EP 1686132	A1	02-08-2006	CN 1810859 A 02-08-2006
		DE 102005003898 A1	03-08-2006
		EP 1686132 A1	02-08-2006
		JP 2006206589 A	10-08-2006
		KR 20060086838 A	01-08-2006
		US 2006167297 A1	27-07-2006
