

220 575 MAY.



220575

MEMORIA DESCRIPTIVA.

=====

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "PROCEDI MIENTO DE OBTENCI ON DE ORGANOHALOGENO-
MONOSILANOS A PARTIR DE ORGANOHALOGENOPOLI SI-
LANOS".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York), River Road, 1.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 1.087, A-R).

(Docket N°. 95.214).

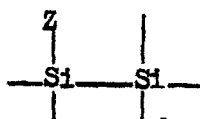


La presente invención se refiere al tratamiento de organohalogeno polisilanos y a la preparación de compuestos orgánicos de silicio, y particularmente de organohalogeno monosilanos. Más particularmente, la presente invención con-

- 5.- cierne el método que comprende el calentamiento de un organohalogeno polisilano que contiene un enlace silicio-silicio a elevada temperatura en presencia de una amina orgánica terciaria y de un haluro de hidrógeno de forma de disociar el enlace silicio-silicio, con el fin de obtener así
- 10.- un material de más bajo peso molecular y, en particular, un organohalógeno monosilano.

Tal como se usa aquí, el término "organohalógeno polisilano", por ejemplo un organohalogeno disilano, es entendido, como significando compuestos orgánicos que contienen

- 15.- la estructura de unidad,



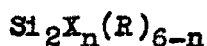
- en la que Z es un radical orgánico, y cuando menos uno de los átomos de silicio de la cadena del polisilano contiene
- 20.- un átomo halógeno enlazado a silicio, por ejemplo cloro, bromo, flúor, etc., siendo satisfechas las otras valencias del átomo de silicio por elementos elegidos de la clase compuesta de hidrógeno, un radical orgánico (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo, toliilo, xililo, bencilo,
- 25.- clorofenilo, cloroxililo, etc.), halógeno (por ejemplo, cloro,



bromo, flúor, etc.), y otro átomo de silicio.

Se ha demostrado que los organohalogenopolisilanos, por ejemplo los organohalógenodisilanos, pueden ser disociados en monosilanos. Sin embargo, métodos previos para realizar esta degradación del estado de polisilano al estado de monosilano no han sido satisfactorios porque en primer lugar eran pobres los rendimientos en productos deseables y, en segundo lugar, las condiciones experimentales para esta conversión eran difíciles de realizar y requerían temperaturas extremadamente elevadas y equipos de presión costosos en medida correspondiente.

Se ha descubierto ahora que los organohalogenopolisilanos del tipo previamente descrito pueden ser fácilmente disociados en organohalogenomonosilanos, incluso a temperaturas relativamente bajas, rompiéndose el enlace silicio-silicio y obteniéndose compuestos de organosilicio cuyos pesos moleculares son más bajos que los de los organohalogenopolisilanos primitivos. La presente invención es particularmente aplicable al tratamiento de organodisilanos individuales o fracciones de elevado punto de ebullición que comprenden una mezcla de organodisilanos correspondiente a la fórmula general:

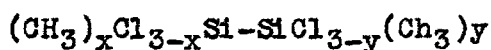


en que R es un radical de monovalente hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, por ejemplo hidrocarburo clorado, (por ejemplo un radical alkilo, arilo, alkarilo, arilo, clorado, etc.), X es un halógeno (por ejemplo cloro, bromo, flúor, etc), y n es un entero igual a 1 a 5 inclusive. Tales compuestos de disilano se obtienen corrientemente durante el paso de haluros de hidrocarburo sobre silicio calentado, preferible-

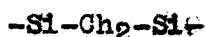


mente en presencia de un catalizador. Además de los organohalogenomonosilanos corrientes obtenidos, se obtienen también mezclas de organohalogenodisilanos correspondientes a la fórmula anterior, así como pequeñas cantidades de organohalogenopolisilanos que contienen más de dos átomos de silicio unidos entre sí por enlaces silicio-silicio.

Un tipo más específico de residuo de elevado punto de ebullición consistente en su mayor parte de metilclorodisilanos (obtenidos por el paso de cloruro de metilo sobre silicio y cobre) comprende compuestos de la fórmula general:



en que x es un número entero igual a 0 a 3, e y es un número entero igual a 0 - 3. A consecuencia de la reacción entre el cloruro de metilo y el silicio descrita anteriormente, un 70 a 85% del producto distinto de los monosilanos y metriales que hierven a una temperatura inferior a la del dimetildiclorosilano comprende los metilclorodisilanos anteriormente descritos, estando constituido el resto de los residuos de elevado punto de ebullición por una mezcla de metilclorosilanos y compuestos de silmetileno que tienen la unidad:



La utilidad de estos organohalogenopolisilanos es limitada. Por consiguiente, era deseable encontrar un método para una fácil degradación de estos organohalogenopolisilanos en organohalogenomonosilanos más útiles, por ejemplo metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, trimetildiclorosilano e incluso halogenosilanos inorgánicos, por ejemplo tetracloruro de silicio.

Todo esto puede hacerse ahora tratando los anteriores organohalogenopolisilano o mezcla de organohalogenopolisila-



nos con una mezcla que comprende una amina orgánica terciaria o sal adecuada de la misma y un haluro de hidrógeno preferiblemente un haluro de hidrógeno cuyo halógeno es el mismo que el halógeno del organohalogenopolisilano.

- 90.- El hecho de que esta reacción pudiera ser realizada tan fácilmente a moderadas temperaturas del orden de unos 75 - 150° C. era enteramente insospechado y de ningún modo hubiera podido ser previsto porque, en el pasado, se requerían corrientemente temperaturas mucho más elevadas del orden de unos 300 - 600° C. en ausencia de catalizadores para efectuar la conversión deseada de los organohalogenopolisilanos en organohalogenomonosilanos.

- El mecanismo por el cual es posible obtener organohalogenomonosilanos, particularmente monosilanos de este tipo que contienen hidrógeno combinado con silicio, de organohalogenopolisilanos no resulta claramente comprensible. Sin embargo, se cree que la disociación de los enlaces silicio-silicio se produce como resultado en primer lugar de la acción catalítica de la amina terciaria y en segundo lugar, de la presencia concurrente del haluro de hidrógeno y de la amina terciaria. Además, el haluro de hidrógeno es un reactivo que se disocia en las condiciones de reacción para saturar las valencias no satisfechas de los organohalogenomonosilanos formados con hidrógeno o halógeno, o con hidrógeno y halógeno, explicando así la producción de los hidruros de organosilicio en el producto de la reacción. Como se dijo anteriormente, el uso de una sal de la amina orgánica terciaria, y precisamente de la
- 100.-
- 105.-
- 110.-



- 115.- amina-haluro de hidrógeno (por ejemplo, clorhidrato de tri-(n-butil)amina) puede ser empleado sólo con el organohalogenopolisilano. Sin embargo, esto puede ser poco práctico ya que requiere cantidades indebidamente grandes de la sal de amina-haluro de hidrógeno. Por consiguiente, para la más práctica utilización de la invención, es ventajoso emplear la amina orgánica terciaria como agente catalizador para fines de disociación e introducir el haluro de hidrógeno como reactivo separado en la zona de reacción que contiene el organohalogenopolisilano y la amina orgánica terciaria.
- 120.- Entre los haluros de hidrógeno que pueden ser usados en la práctica de la invención se encuentran, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno, etc. Generalmente, es deseable emplear en estado gaseoso el haluro de hidrógeno, aun cuando está permitido el uso de haluro de hidrógeno en estado líquido bajo presión.
- 125.- Las aminas orgánicas terciarias útiles en la práctica de la presente invención son cualesquiera de aquellas que pueden obtenerse fácilmente, incluidas las aminas terciarias, en las cuales todas las tres valencias del nitrógeno son satisfechas por radicales orgánicos; las aminas orgánicas terciarias heterocíclicas que tienen un doble enlace de no saturación, como por ejemplo el presente en los compuestos como la piridina, quinolina, etc. que contienen el grupo $-N=C-$. Entre las aminas orgánicas terciarias de las que se ha comprobado que son útiles en la práctica de la presente invención pueden
- 130.-
- 135.-
- 140.-

3 MAY



mencionarse, por ejemplo, las triarilaminas, como la trifenilamina, la tribencilamina, etc. las trialkilaminas de formula R_3N , en que R puede ser el mismo o distintos radicales alquilos (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, octilo, etc.); la N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, piridina, quinolina, N-etilpiperidina, laurildimetilamina, N, L-dimetilbencilamina, tri- (n-butilamina), trietilamina, trimetilamina, isoquinolina; las distintas picolininas, por ejemplo α -picolina; N-metilpiperidina, etc.

Incluidas con las aminas orgánicas terciarias utilizables en la práctica de la invención están las sales de aminas orgánicas terciarias (muchos ejemplos de las cuales se han mencionado anteriormente) con ácidos orgánicos e inorgánicos tales como, por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, etc. Por lo tanto, la invención puede ser aplicada introduciendo un haluro de hidrógeno en una mezcla de ingredientes que comprenden los organohalogenopolisilanos (o mezcla de organohalogenopolisilanos) descritos anteriormente y las sales anteriormente mencionadas de la amina terciaria, por ejemplo hidrocioruro de trimetilamina, hidrocioruro de tributilamina, sulfato de trietilamina de la formula $(C_2H_5)_3N^+H^-SO_4$ acetato de tributilamina, benzoato de trimetilamina, etc. En las condiciones de la reacción, se cree que estas sales se disocian suficientemente para liberar cantidades catalíticas de la amina orgánica terciaria suficientes para una ejecución perfecta de la reacción descrita anteriormente.

Para referirse más fácilmente a estas aminas orgánicas terciarias o sales de las mismas, se empleará el término "



"compuesto de amina orgánica" en la descripción de la invención y en las reivindicaciones para significar tanto la

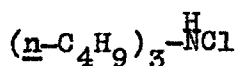
175.- amina orgánica terciaria misma como las sales con el haluro de hidrógeno preparadas con aquélla. Preferiblemente se emplea en la mezcla de reacción durante la introducción del haluro de hidrógeno la amina terciaria orgánica sola más bien que la sal de la misma, con el fin de controlar

180.- mejor las cantidades de haluro de hidrógeno requeridas para conseguir la acción mutua deseada con los organohalogenopolisilanos y la amina terciaria.

También se ha comprobado que puede provocarse la reacción de disociación empleando sólo cantidades suficientes de las sales de haluro de hidrógeno de las aminas orgánicas terciarias descritas anteriormente sin ulterior adición de haluro de hidrógeno a la mezcla de reacción. Así, por ejemplo, la sal formada de cloruro de hidrógeno y tributilamina, y precisamente el cloruro de tributil-

185.- monio de fórmula

190.-



-es perfectamente eficaz y provoca la disociación deseada de los organohalogenopolisilanos en organohalogenomonosilanos sin adición de cloruro de hidrógeno. Sin embargo, para obtener suficientes cloruro de hidrógeno para la

195.- reacción, es importante el que grandes cantidades de la sal capaz de liberar la cantidad requerida de cloruro de hidrógeno sean empleadas con este objeto. Corrientemente, esto no es practicable y plantea problemas de control relacionados con la seguridad de que sean disponibles para

200.-



la reacción cantidades adecuadas de haluro de hidrógeno. Esto, necesariamente, requeriría grandes cantidades de haluros terciarios de triorganoamonio preformados, necesarias para la realización de la reacción.

- 205.- La reacción es conducida ventajosamente bien en la fase de vapor bien en la fase de líquido a elevadas temperaturas suficientemente altas para realizar la ruptura del enlace Si-Si, pero inferiores al punto de descomposición de los monosilanos formados. Se obtienen buenos resultados cuando se emplean temperaturas del orden de unos 75° a 200° C. o más.

- Un método preferido para la ejecución de la reacción comprende el calentamiento de una mezcla de un compuesto orgánico terciario (por ejemplo una amina orgánica terciaria) y del organohalogenopolisilano (o mezcla de organohalogenopolisilanos) al punto de ebullición de la mezcla-que, en el caso de una mezcla de metilcloropolisilanos tales como los metilclorodisilanos descritos anteriormente puede encontrarse alrededor de los 100° a 150° C.- y la simultánea introducción de haluro de hidrógeno en la mezcla en forma de gas o vapor, manteniendo al propio tiempo las elevadas temperaturas primitivas. Se advertirá que la temperatura del vapor bajará a medida que los monosilanos se forman y son separados de la mezcla de reacción.

- 225.- La cantidad de compuesto de amina orgánica, por ejemplo amina orgánica terciaria, empleada en la reacción no es crítica y puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de factores tales como el tipo de organohalogeno-



- polisilano empleado, la velocidad a la cual se desea eliminar los organohalogenomonosilanos, la temperatura a la que se realiza la reacción, etc. Generalmente, referido a peso, se usa cuando menos un 0.1%, es decir de 0.5% a 100%, en peso, o más, del compuesto orgánico terciario, referido al peso del organohalogenopolisilano, Refiriéndose específicamente a la mezcla anterior de metilclorodisilanos, sobre una base molar, el compuesto amino orgánico puede comprender de 0.001 a 4 ó 5 mols aproximadamente de este último por mol de mezcla de disilano.
- 230.-
- 235.-
- La cantidad de haluro de hidrógeno empleada en la reacción puede también variar dentro de amplios límites y dependerá de factores tales como el tipo de organohalogenopolisilano, el tipo compuesto de orgánico terciario empleado, la concentración de la amina mencionada, la temperatura de reacción, etc. Sobre una base molar, se puede usar ventajosamente por lo menos 0.25 mol, y preferiblemente cuando menos 1 a 1.5 mols, del haluro de hidrógeno por mol del organohalogenopolisilano, Naturalmente, puede emplearse más de 1.5 mols de haluro de hidrógeno por mol de organopolisilano, pero esto no es usualmente necesario para la obtención de resultados óptimos, ya que las cantidades en exceso plantean problemas de manipulación y de recuperación. Evidentemente, el haluro de hidrógeno en exceso puede ser devuelto en ciclo a la mezcla de reacción, si así se desea. La concentración del compuesto terciario orgánico y del haluro de hidrógeno debería ser de cantidad suficiente en la zona de reacción
- 240.-
- 245.-
- 250.-
- 255.-



de forma de realizar la conversión deseada de los organohalogenopolisilanos en los organohalogenomonosilanos a una velocidad satisfactoria.

260.- Los siguientes ejemplos son datos a título de ilustración y no de limitación. Todas las partes son en peso.

En todos los ejemplos, los organohalogenopolisilanos empleados estaban constituidos por una mezcla de metilcloropolisilanos obtenida haciendo pasar cloruro de metilo sobre

265.- silicio calentado en presencia de un catalizador de cobre para obtener una fracción constituida esencialmente por una mezcla de compuestos abarcados por la fórmula $Si_2X_n(R)_{6-n}$ anteriormente mencionada, donde R es un grupo metilo y n es un entero igual a 0 a 6. Esta mezcla de compuestos compren-

270.- de una fracción de elevado punto de ebullición (hirviendo el grueso de ellos entre 125° y 175° C aproximadamente), y está compuesta en su mayor parte por grandes cantidades de dimetiltetraclorodisilano (incluidos sus distintos isómeros, como por ejemplo 1,1-dimetil-1,2,2,2-tetraclorodisilano y

275.- 1,2-dimetil-1,1,2,2-tetraclorodisilano) y trimetiltriclorodisilano (incluidos sus distintos isómeros), así como pequeñas cantidades de metilpentaclorodisilano y tetrametildiclorodisilano (incluidos sus isómeros). También están presentes en la mezcla de metilclorodisilanos pequeñas canti-

280.- dades de metilcloromonosilanos, metildisilaxanos y disililileno, sustituido en el metilo, por ejemplo compuestos de disililmetileno. Sin embargo, un 70-80% de este residuo de elevado punto de ebullición comprende una mezcla de metilclorodisilanos así como pequeñas cantidades de hexaclorodisilano.

285.- Por razones de brevedad, esta mezcla de metilclorodisilano



será llamada a continuación "mezcla de metilclorodisilanos".

Ejemplo 1.

En un recipiente de reacción que contiene 60 gramos (0.3 mols) de tr(n-butyl) amina se introdujo una suficiente cantidad de cloruro de hidrogeno gaseoso para precipitar cloruro tributilamónico sólido. Se calculó que habían sido absorbidos 3 gramos (0.08 mols) de cloruro de hidrógeno. A esta sal sólida se le añadieron 20 ml. (aproximadamente 0.1 mols) de la mezcla de clorodisilanos descrita anteriormente que había sido separada previamente a unos 89° C. La Mezcla de ingredientes fué luego calentada simultáneamente eliminando 14 gramos de una mezcla líquida volátil que hervía a menos de 70° C. El análisis de la mezcla volátil mostró que de los metilcloromonosilanos estaba presente una proporción en peso de 9 partes de metildiclorosilano, 10 partes de dimetildiclorosilano y 16 partes de metiltriclorosilano. También estaban presentes pequeñas cantidades de trimetilclorosilano, tetracloruro de silicio y dimetilclorosilano.

305.- Ejemplo 2.

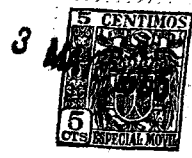
En este ejemplo, una mezcla de aproximadamente 40 gramos (0.21 mols) de tributilamina y 110 gramos de la mezcla de metilclorodisilanos descrita anteriormente fué calentada a unos 140° C.- 150° C. y, cuando estaba a esta temperatura, se introdujo en la mezcla durante 1 hora aproximadamente cloruro de hidrógeno gaseoso, - La temperatura del vapor bajó al ser formados y eliminados los monosilanos. Se obtuvo así un total de 94 gramos de producto del cual, en peso, el 36% era una mezcla de metildiclorosilano y trimetilclorosilano, y el 49% era una mezcla de dimetildiclorosilano y metiltri-



clorosilano en una proporción de peso de 2 a 3.

Ejemplo 3.

En este ejemplo, varias aminas orgánicas terciarias fueron empleadas como catalizadores de la misma manera descrita en los dos anteriores ejemplos para disociar la mezcla de metilclorodisilanos. Al realizar esta serie de reacciones, se empleó como zona de reacción un matraz de 500 ml. Este matraz fué a su vez puesto en comunicación con una columna de fraccionamiento y una serie de condensadores capaces de efectuar un satisfactorio fraccionamiento de los distintos ingredientes del producto de reacción. Los condensadores iban seguidos de varios colectores destinados a captar los materiales de bajo punto de ebullición. En todo el sistema se emplearon tubos secadores para mantener condiciones esencialmente anhidras para la reacción. En general, el procedimiento para realizar la reacción era el mismo descrito en el ejemplo 2. La relación molar de la mezcla del metilclorodisilano y las aminas era del orden de aprox. 0.5 mols del primero y 0.25 mols de la amina usada. En general, el procedimiento comprendía la introducción continua de cloruro de hidrógeno gaseoso en la mezcla de metilclorodisilanos y la particular amina orgánica terciaria en el matraz, calentándose este último al punto de ebullición de la masa, que corrientemente estaba comprendido entre 90° y 150° C aproximadamente, separándose simultáneamente por destilación del matraz los metilcloromonosilanos así como otros productos de reacción, incluidos los metilclorodisilanos y el cloruro de hidrógeno sin reaccionar. La Tabla I siguiente muestra los resultados de estas operaciones individuales, introduciéndose el cloruro de hidróge-



no a una velocidad de aproximadamente 0.4 mols por hora hasta que todo el polisilano contenido en el recipiente de reacción había reaccionado. La Tabla I muestra el porcentaje de los metilcloromonosilanos presentes en el producto de destilación que contiene la mezcla de monosilanos.

T A B L A I

355.-	Ope- ra- ción		+Rendi- miento en por- centa- je de produc- to de desti- lación	Por- cen- taje de (CH ₃) ₂ SiCl ₂	Por- cen- taje de (CH ₃) HSiCl ₂	Por- cen- taje de (CH ₃) ₃ SiCl	Por- cen- taje de CH ₃ SiCl ₃
360.-	Nº.	Amina usada					
	1	N,N-dimetilaminina	68.7	28.1	31.1	2.1	38.5
	2	Piridina	26.8	-	10.0	-	-
364.-	3	Laurildimetilamina	90.8	-	31.0	3.5	32.7
	4	N,N-dimetilbencilamina	56.4	41.2	24.6	4.1	30.0
	5	Quinolina	62.2	39.7	12.5	4.1	41.1
	6	Sin amina	0	Sin reacción			
370.-	+ Peso en porcentaje del producto de destilación referido a la mezcla primitiva de metilclorosilano.						

Ejemplo 4.

Este ejemplo ilustra el efecto de variar la concentración de la amina orgánica, y concretamente de la tri(n-butil)amina. En cada una de las tres operaciones descritas a continuación, se emplearon el mismo equipo y los mismos procedimientos de reacción que en el ejemplo 3. Sin embargo, la cantidad de trialkilamina fué modificada dentro de límites bastante amplios. En cada ejemplo, se empleó 0.5 mols de la mezcla de metilclorodisilanos descrita en el ejemplo 1. La cantidad necesaria de tri (n-butil)amina fué añadida a la mezcla



de metilclorodisilanos y calentada a unos 100° a 110° C. y a continuación se introdujo en la mezcla de reacción cloruro de hidrógeno gaseoso a una velocidad de aprox. 0.4 mols por hora. La adición de cloruro de hidrógeno tuvo lugar durante un período de unas 3 horas. La tabla II siguiente muestra los resultados de estas tres operaciones. La designación "Rendimiento en porcentaje de producto de destilación" y los porcentajes de monosilanos citados en la Tabla se entienden en la misma base que en la Tabla I.

T A B L A II

Operación N°.-	Mols de tri(n-butyl) amina	Rendimiento en porcentaje de producto de destilación	Porcentaje de (CH ₃) ₂ SiCl ₂	Porcentaje de (CH ₃) HSiCl ₂	Porcentaje de (CH ₃) ₃ SiCl	Porcentaje de CH ₃ SiCl ₃
395.-	0.008	89.6	19.0	37.7	2.8	40.3
400.-	0.034	88.4	20.1	34.5	2.9	42.2
	0.25	86.6	19.0	35.7	2.8	42.4

Si se desea, una vez que la mayor parte de la mezcla de metilclorodisilanos ha sido hecha reaccionar con el cloruro de hidrógeno en presencia de la amina terciaria, pueden añadirse cantidades adicionales de metilclorodisilanos al residuo y volverse a hacer pasar por la mezcla HCl para obtener esencialmente el mismo rendimiento de producto de destilación con aproximadamente la misma proporción de productos de reacción. Así se comprobó que después de repetir la reacción entre la mezcla de metilclorodisilanos (0.5 mols) con 0.034 mols



- 415.- de tri(n-butil)amina para obtener un rendimiento de producto de destilación del 88.4%, del cual aproximadamente el 34.5% era metildiclorosilano, el 20.1% era dimetildiclorosilano, el 2.9% era trimetildiclorosilano y el 42.2% era metiltriclorosilano, cuando se añadió al residuo otros 0.5 mols de la mezcla de metilclorodisilanos y se volvió a hacer pasar HCl a través de la mezcla calentada (90°-100° C), el nuevo rendimiento de producto de destilación era del 93.2%, mientras que el metildiclorosilano equivalía al 33,5%, el dimetildiclorosilano equivalía al 21%, el $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ equivalía al 3.2% y el CH_3SiCl_2 equivalía al 41.9%.
- 420.-
- 425.-

En todos los ejemplos anteriores, se obtuvieron pues, como resultado de la reacción de la mezcla de metilclorodisilanos y cloruro de hidrógeno en presencia de la amina terciaria orgánica, pequeñas cantidades de otros clorosilanos como tetracloruro de silicio, silicocloroformo, etc.

- 430.-

Ejemplo 5.

- Este ejemplo ilustra el efecto de realizar una serie de operaciones en las cuales el catalizador, la concentración del catalizador, la temperatura y la velocidad de adición del cloruro de hidrógeno fueron modificados dentro de límites bastante amplios. Además, algunos de los ejemplos dados a continuación emplean disolventes.
- 435.-
- 440.- En cada caso la reacción fué realizada en un matraz de 500 ml que comunicaba con una columna de fraccionamiento que contenía espirales de vidrio de 3.2 mm, así como con una serie de condensadores. El cloruro de hidró-



445.- geno gaseoso fué fué introducido en el matraz debajo de la superficie del metilclorodisilano líquido. El aparato tenía un número de condensadores (corrientemente enfriados por hielo seco) suficiente para separar los materiales volátiles de punto de ebullición extremadamente bajo. En cada caso, se pusieron en el recipiente de reacción 110 gramos de la

450.- mezcla de metilclorodisilanos previamente empleada (sometida a separación previa a 90° C para quitar todas las materias volátiles que hervían a dicha temperatura), añadiéndose después la amina. A esta mezcla se le añadió, de añadirse, un disolvente y la mezcla de ingredientes fué calentada a

455.- una temperatura determinada. Se empezó la adición de cloruro de hidrógeno y se mantuvo el calentamiento de la mezcla de reacción a la temperatura convenida en todo el experimento, para conseguir la acción mútua y la destilación de los productos de reacción. El producto de destilación fué reco-

460.- gido a una temperatura de vapor de 40° - 80° C y la reacción fué prolongada mientras seguía obteniéndose una cantidad apreciable de producto de destilación dentro de dichos límites, generalmente durante unas 3 - 6 horas. La Tabla III siguiente muestra el catalizador particular usado en cada

465.- caso, la concentración del compuesto de amina orgánica terciaria, el disolvente empleado (de emplearse), la temperatura de reacción y la proporción de cloruro de hidrógeno en forma de mols por hora. Bajo el epígrafe "Concentración de catalizador", la designación "20 mols por ciento" de tri

470.- (n-butil)amina quiere decir que se emplearon 23.7 ml de este catalizador y la indicación "2 mols por ciento" quiere decir que se emplearon 2.37 ml de la tri (n-butil) amina. Con respecto a la N,N-dimetilammina, "20 mols por ciento" in-



dica que se emplearon 12.6 ml, mientras que "2 mols por cien-
 475.- to" indica que se usaron 1.26 ml. Donde se menciona la can-
 tidad del xileno usado fué 150 ml. La indicación de HCl de
 0.2 mols/hora indica que las condiciones eran de menos de
 7 cm de presión de instrumento de paso de mercurio, mientras
 que la designación HCl de 0.5 mols./hora indica 16 cm de
 480.- presión de instrumento de paso de mercurio.

T A B L A III

485.-	Ope- ra- ción N ^o .	Catalizador	Concen- tración del ca- taliza- dor mol por ciento.	Disol- vente.	Tempe- ratura ° C.	Propor- ción de HCl mol/hora.
	10	Tributilamina	20	Xileno	135	0.5
490.-	11	Dimetilanilina	2	Ninguno	135	0.2
	12	Tributilamina	2	Xileno	100	0.2
	13	Tributilamina	20	Ninguno	135	0.5
	14	Dimetilanilina	20	Xileno	135	0.2
	15	Dimetilanilina	2	Xileno	100	0.2
495.-	16	Dimetilanilina	20	Ninguno	135	0.2
	17	Dimetilanilina	20	Ninguno	100	0.5
	18	Tributilamina	2	Ninguno	100	0.2
	19	Tributilamina	20	Ninguno	100	0.2
	20	Dimetilanilina	20	Xileno	100	0.5
500.-	21	Dimetilanilina	2	Xileno	100	0.2
	22	Tributilamina	20	Ninguno	100	0.5
	23	Tributilamina	2	Ninguno	135	0.2
	24	Dimetilanilina	20	Xileno	135	0.5
	25	Dimetilanilina	2	Ninguno	100	0.2
505.-	26	Dimetilanilina	20	Xileno	100	0.2
	27	Tributilamina	2	Ninguno	135	0.5
	28	Dimetilanilina	20	Ninguno	100	0.2
	29	Dimetilanilina	20	Ninguno	135	0.5
	30	Tributilamina	20	Ninguno	135	0.2
510.-	31	Tributilamina	2	Xileno	100	0.5
	32	Dimetilanilina	2	Ninguno	100	0.5
	33	Tributilamina	20	Xileno	135	0.2
	34	Tributilamina	20	Xileno	100	0.2
	35	Dimetilanilina	2	Ninguno	135	0.5
515.-	36	Dimetilanilina	2	Xileno	135	0.5
	37	Tributilamina	2	Ninguno	100	0.5
	38	Dimetilanilina	2	Xileno	135	0.2
	39	Tributilamina	2	Xileno	135	0.2
	40	Tributilamina	20	Xileno	100	0.5
520.-	41	Tributilamina	2	Xileno	135	0.5

La siguiente Tabla IV muestra los resultados de la
 disociación de disilano empleando las condiciones menciona-



das anteriormente en la Tabla III. Esta Tabla IV difiere de las Tablas anteriores que muestran los resultados de la disociación de disilano en que el rendimiento en porcentaje del producto de destilación está sustituido por el peso efectivo del producto de destilación obtenido. Además, en esta Tabla IV se dan resultados más detallados de la cantidad de metil-diclorosilano, que es un producto más deseable.

530.-

T A B L A IV

535.-	Operación Nº.	Gramos de pro- ducto de destila- ción.	Por- cen- taje de (CH ₃) ₂ SiCl ₂	Gra- mos CH ₃ SiHCl ₂	Por- cen- taje de CH ₃ SiHCl ₂	Por- cen- taje de (CH ₃) ₃ SiCl	Por- cen- taje de CH ₃ SiCl ₃
	10	93.7	18.72	33.6	35.94	2.49	39.40
	11	95.8	18.79	32.9	34.39	2.35	42.28
	12	58.7	28.08	19.0	32.29	5.28	31.00
540.-	13	105.7	21.73	36.0	34.03	2.80	39.77
	14	105.2	19.50	38.9	37.05	3.08	37.05
	15	37.1	32.8	11.3	30.6	8.2	27.0
	16	104.0	21.3	26.3	25.3	2.8	50.2
	17	93.2	19.9	15.3	16.4	2.4	61.0
545.-	18	99.7	17.6	27.1	27.4	2.6	52.2
	19	97.3	20.7	27.1	27.9	2.7	48.5
	20	108.4	21.9	14.0	12.9	3.4	61.5
	21	42.2	34.8	12.1	28.7	7.9	26.8
	22	101.9	21.5	27.8	27.3	2.6	48.3
550.-	23	106.5	22.4	23.8	22.3	3.3	51.9
	24	120.8	20.7	28.3	23.4	3.1	52.6
	25	57.3	53.2	6.8	11.9	4.7	28.6
	26	103.5	19.8	19.2	18.5	2.8	58.8
	27	104.0	30.7	14.1	13.6	4.0	49.6
555.-	28	105.3	18.95	27.3	25.96	3.26	51.74
	29	103.8	22.65	26.1	25.14	3.13	48.92
	30	118.0	30.15	25.1	21.28	4.73	43.71
	31	83.0	29.9	26.0	31.3	5.4	32.3
	32	97.5	23.8	22.7	23.3	4.1	48.5
560.-	33	110.0	24.8	29.7	27.0	3.0	45.1
	34	65.4	9.48	31.4	47.97	3.70	38.58
	35	108.8	20.30	33.8	31.05	2.76	45.66
	36	63.6	31.6	20.6	32.4	5.6	29.0
	37	110.7	21.9	26.0	23.6	3.0	51.4
565.-	38	86.0	25.6	30.2	35.1	4.5	34.1
	39	110.7	22.0	36.8	33.2	3.1	41.4
	40	101.0	19.0	30.3	30.0	2.9	47.9
	41	130.0	19.4	48.2	37.1	3.2	40.0

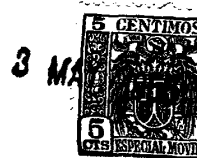
Además de los metilclorodisilanos empleados anterior-
570.- mente, pueden usarse otros organohalogenopolisilano, por

3 MA



ejemplo organohalogenosilanos correspondientes a la formula general anteriormente identificada $\text{Si}_2\text{X}_n(\text{R})_{6-n}$ donde R es otro radical orgánico monovalente, por ejemplo un radical alkilo (por ejemplo etilo, propilo, butilo, isobutilo, amilo, 575.- decilo, etc.); radical arilo (por ejemplo fenilo, naftilo, antracilo, etc.); radical alkarilo (por ejemplo tolilo, xililo, etilfenilo, etc.); radical aralkilo (por ejemplo bencilo, feniletile, etc.); otros radicales alifáticos y cicloalifáticos saturados y sin saturar, por ejemplo vinilo, 580.- alilo, butadienilo, propinilo, ciclohexanilo, ciclopentenilo, etc.; y n tiene el significado indicado anteriormente. Los radicales orgánicos mencionados anteriormente que son presentes en el organohalogenodisilano pueden tener adheridos a ellos otros grupos modificadores, por ejemplo halógenos 585.- (por ejemplo, de 1 a 5 átomos de cloro sobre el núcleo fenilo), nitrorradicales, etc., que son esencialmente inertes en las condiciones en las cuales se aplica la presente invención.

Evidentemente, además de los organohalogenodisilanos, pueden emplearse sin apartarse del alcance de la invención 590.- otros organohalogenopolisilanos que contengan más de dos átomos de silicio adheridos directamente el uno al otro. El tipo de compuesto de amina orgánica empleado puede ser variado dentro de amplios límites, pudiéndose emplear otros compuestos de amina orgánica (o mezclas de estos últimos) además de 595.- los citados en los anteriores ejemplos. La relación de los reactivos puede ser variada dentro de amplios límites como se ha descrito anteriormente. En general, la concentración del compuesto de amina orgánica puede ser variada dentro de 600.- amplios límites y, sobre una base de peso, es ventajosamente



del orden de un 0.05 a 25% del peso o más, referido al peso de la mezcla de organohalogenopolisilanos o de cualquier organohalogenopolisilano individual que puede ser empleado con este objeto. La proporción de introducción del haluro de hidrógeno no es crítica y puede evidentemente ser variada dentro de amplios límites compatibles con la capacidad de manipulación de los vapores del producto y la prevención de una indebida pérdida de haluro de hidrógeno sin reaccionar con los gases de salida.

605.- También la temperatura de reacción puede ser variada dentro de amplios límites como resulta visible por los anteriores ejemplar y está ventajosamente comprendida dentro de unos límites que van desde unos 90° hasta unos 200° C. naturalmente, pueden usarse más elevadas temperaturas que, en

615.- algunas condiciones de reacción, pueden llegar hasta los 400° C.

Al elegir la amina de compuesto orgánico, es generalmente deseable, para una facilidad máxima de operación, emplear aquellas que tienen elevados puntos de ebullición del orden de unos 150° a 250° C.; sin embargo, no está incluido el uso de compuestos terciarios orgánicos de más bajo punto de ebullición, especialmente cuando se usan presiones super-atmosféricas. El uso de disolventes puede ser de alguna ventaja en ciertas condiciones. Además del xileno empleado en los ejemplos anteriores, se puede también usar benceno, tolueno, clorobenceno, etc.

También quedará entendido para los expertos en la especialidad que pueden también ser empleadas sin apartarse del alcance de la invención presiones distintas de la presión atmosférica por ejemplo una presión super-atmosférica o sub-atmosférica. Cuando se usa una presión super-atmosférica



rica en una operación fraccionaria, el tiempo de contacto entre el organohalogenopolisilano, el compuesto orgánico terciario y el haluro de hidrógeno debería ser el más bajo posible compatible con los rendimientos deseados, con el fin de impedir la formación de indeseables productos secundarios.

Aún cuando las aminas orgánicas primarias y secundarias pueden ser de un uso limitado en ciertas condiciones, el uso de tales tipos de aminas no es deseable ni equivalente por el motivo de que se obtienen silacinas (de la reacción del organohalogenomonosilano y la amina primaria o secundaria), que son materiales poliméricos similares a los enlaces de siloxana, sólo que en lugar de origen entre átomos de silicio, se tiene un átomo de nitrógeno. Naturalmente, tales productos poliméricos son desventajosos porque reducirían el rendimiento de los organohalogenomonosilanos.

Los organohalogenomonosilano obtenidos según el presente proceso de los organohalogenopolisilanos pueden ser empleados para varios fines. Así, los primeros pueden ser usados en la fabricación de resinas de organopolisiloxana. Además, estos organohalogenomonosilanos pueden ser empleados para hacer útiles aceites lubricantes de organopolisiloxana o gomas de organopolisiloxana y productos con carga vulcanizados obtenidos de los mismos. Los organohalogenomonosilanos que contienen hidrógeno combinado con silicio, por ejemplo el metildiclorosilano, tienen encontrado un abundante empleo en el campo de los productos hidrófugos; así, el metildiclorosilano es hidrolizado para obtener una polisiloxana de hidrógeno de metilo que puede ser mezclada con adecuados agentes de curado, aplicada a productos textiles, y secada por ejemplo por calentamiento, para obtener superfi-



cies que son hidrófugas y que conservan su propiedad hidrófugas aunque se laven o limpien en seco muchas veces.

N O T A.-
=====

665.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento de obtención de organohalogenomonosilanos a partir de organohalogenopolisilanos, caracterizado por tratarse el polisilano con un haluro de hidrógeno en presencia de un compuesto de amina orgánica.

2º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el átomo de halógeno del polisilano y del haluro de hidrógeno son los mismos y, preferiblemente, son cloro.

3º.- Procedimiento según el punto 1º y 2º, caracterizado por el hecho de que el polisilano es calentado en presencia del compuesto amino mientras el haluro de hidrógeno es introducido simultáneamente en la mezcla de reacción mientras el monosilano es eliminado de forma continua de la mezcla de reacción.

Procedimiento según los puntos 2º o 3º, caracterizado por el hecho de que el polisilano es un metilclorodisilano y de que el compuesto amino es presente en una cantidad de cuando menos un 0.1% en peso del metilclorodisilano, y de que cuando menos 0.25 mols de cloruro de hidrógeno son empleadas por mol de metilclorodisilano.

5º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el compuesto ami-



690.- na terciaria.

6^a.- Procedimiento según punto 5^a, caracterizado por el hecho de que la amina terciaria es una alquilamina terciaria y preferiblemente tri- (n-butil)amina o laurildimetilamina.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1^a a 695.- 4^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto amino es quinolina, N, N-dimetilammina o N, N-dimetilbencilamina.

8^a.- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ORGANOHALOGENOMONO-SILANOS A PARTIR DE ORGANOHALOGENOPOLISILANOS", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 700 líneas.

Madrid, 9 de Marzo de 1.955.

GENERAL ELECTRIC COMPANY,

P. 