

AÑO .....

Expediente núm. ....



244190

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

244 190

PATENTE DE ..... INVENCION. ....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad, de nacionalidad

inglesa. domiciliado en Imperial Chemical House,

alameda Millbank, Londres, Inglaterra. núm. ....

por:

« Procedimiento de obtención de organosilanos ».

Nº 09993

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION



ICI.CASE Nº N.13128.

*Memoria Descriptiva*

244 190

sobre:

"Procedimiento de obtención de organo-  
"silanos".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa  
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de silanos sustituidos, tal como por ejemplo organohalogenosilanos, ~~y~~ más especialmente a procedimientos de esta naturaleza que implican una reacción de redistribución.

5.

Los organosilanos y organohalogenosilanos, son bien conocidos, fáciles de encontrar y pueden prepararse de distintos modos. Frecuentemente, el método de preparación no proporciona, como productos  
10 finales, los organosilanos u organohalogenosilanos



- más deseables para usarse en el tratamiento ulterior y por tanto es necesario llevar a cabo una reacción de redistribución entre los productos finales de la reacción de preparación, para aumentar los rendimientos de los organosilanos y organohalogenosilanos deseados. Esta redistribución se ha conseguido por diferentes métodos, por ejemplo, por reacción a presión y temperatura elevada, en presencia de un catalizador Friedel-Craft. Otro método propuesto ha sido el empleo de sales complejas de haluros de aluminio con haluros metálicos como catalizador. Estos métodos, sin embargo, adolecen de distintos inconvenientes. Así, por ejemplo, en la redistribución de etilclorosilano empleando cloruro de aluminio, tiende a presentarse la obstrucción de la columna destilatoria, en la destilación subsiguiente. Los complejos de sales metálicas de haluros de aluminio, por otra parte, tienen el inconveniente de no ser eficaces para la redistribución de silanos que contengan átomos de hidrógeno directamente enlazados con los átomos de silicio.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de organosilanos y organohalogenosilanos, que impliquen una etapa de redistribución. Otro objeto es facilitar un procedimiento de esta índole en el que se use un catalizador que no impida la separación del producto. Otro objeto es proporcionar un procedimiento de esta naturaleza que sea adecuado para la aplicación a silanos que contengan uno o más átomos de hidrógeno ligados a un átomo de silicio. Otros objetos aparecerán a
- 25.
  - 30.



continuación.

De acuerdo con este invento estos objetos se consiguen por un procedimiento que comprende el hacer reaccionar entre sí uno o mas silanos de la fórmula

5. general  $R_m SiX_{(4-m)}$  y uno o más silanos distintos de la fórmula general  $R'_n SiH_z X_{(4-n-z)}$  siendo R y R' grupos alkilo o arilo; X un halogeno;  $m$  un entero de 1 a 4;  $n$  un entero de 0 a 3 y  $z$ , 0, 1 ó 2, en presencia de un compuesto organoaluminico de la fórmula general  $R'' AlY_a$  siendo R'' metilo, etilo, propilo o butilo; Y un halogeno, hidrógeno o un grupo alcoxi o aroxi y  $a$ , 1, 2 o 3.
- 10.

Los compuestos organoaluminicos adecuados que pueden usarse en este invento, comprenden el dicloruro de etil-aluminio, el trimetil-aluminio, el sesquicloruro de metil-aluminio, el cloruro de metil-aluminio, el tri-propil-aluminio, el hidruro de di-propil-aluminio, el tri-butil-aluminio, el hidruro de di-butil-aluminio, el sesquietoxido de etil-aluminio y similares. Sin embargo,

15.

20. se prefiere usar un compuesto organo aluminico que tenga uno o más grupos propilo o butilo, dado que estos cuerpos constituyen líquidos de elevado punto de ebullición, completamente solubles en organohalogenosilanos, por ejemplo tales como los organoclorosilanos y que pueden

25. manejarse convenientemente en solución o en ausencia de oxígeno, sin disolvente y son más fácilmente asequibles.

El compuesto organo-aluminico puede usarse en distintas proporciones hasta alrededor del 10% de los silanos, en peso. Corrientemente no se utilizan

30. cantidades inferiores al 1%, dado su ligero efecto



catalítico y, de hecho, se prefiere emplear proporciones del orden de 4 a 6%.

La reacción se aplica normalmente bajo presión. Esta, si se desea, puede producirse de modo autógeno.

5. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción a la presión atmosférica. En general, la reacción se lleva a cabo calentando a una temperatura del orden de 250° a 450° C. Pueden utilizarse temperaturas inferiores, pero en tales casos, los tiempos de reacción son más prolongados, y en algunas ocasiones tienden a ser de duración excesiva para la aplicación económica. Por el contrario, pueden también emplearse temperaturas superiores, que pueden ir acompañadas por rendimientos inferiores, a causa de la pirolisis.
- 10.
15. Se prefiere por tanto trabajar en la zona de temperaturas comprendida entre 300° y 350° C. Aunque normalmente se prefiere aplicar el procedimiento por el método de partidas, en algunos casos es ventajoso aplicarlo de modo continuo o semi-continuo.
20. El procedimiento a que este invento se refiere se aclara más aún por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales. Los porcentajes de halogenosilanos en los productos se calculan sobre el total de productos que contienen silicio que, en algunos casos, pueden comprender algo de material de partida no alterado, excluyendo la pequeña cantidad de tetracloruro de silicio que se halla presente casi invariablemente.
- 25.

EJEMPLO 1 - Se hicieron reaccionar juntas

30. 232 partes de tetraetilsilano y 278 partes de tetracloro-



ruro de silicio, con 60 partes de dicloruro de etil aluminio, en un recipiente a presión, vidriado, calentado a una temperatura de 250° C. durante 4 horas. Al cabo de este tiempo el reactor se refrigeró y se analizó el contenido por el procedimiento cromatográfico de gas líquido y se comprobó que contenía 78% de trietil-clorosilano y 10% de dietildiclorosilano.

EJEMPLOS 2 a 7 - Se hicieron reaccionar entre sí tetracloruro de silicio y tetraetilsilano en distintas proporciones, en presencia de dicloruro de etil-aluminio, de modo análogo al del Ejemplo 1, y se analizaron los productos de las reacciones. La Tabla 1 siguiente indica la relación molar de tetracloruro de silicio a tetraetilsilano, la temperatura de reacción, la duración de ésta, el porcentaje de catalizador y el porcentaje de productos.



T A B L A 1.

Ejemplo	2	3	4	5	6	7
Relación molar: tetracloruro de silicio a tetra- etilsilano	1.04	1.03	1.03	1.3	1.10	1.08
Temperatura(°C)	360	320	325	320	320	320
Tiempo (horas)	4	1	4	16	4	4
Porcentaje de catalizador	5	3.8	5	4.6	2	7.5
Productos tetra- etilsilano	-	14	-	-	-	-
Trietilcloro- silano	39	84	37	15	66	10
Dietildicloro- silano	58	-	57	83	34	90
Etiltricloro- silano	-	-	2	2	-	-

EJEMPLO 8 - Se hicieron reaccionar 120

20. partes de triclorosilano y 143 partes de tetraetil-  
silano en presencia de 23,3 partes de dicloruro de etil-  
aluminio, en un recipiente vidriado resistente a la  
presión, calentando durante 4 horas a 315° C. Los  
productos de la reacción se comprobó que contenían 36%
25. trietilclorosilano, 52% de dietildiclorosilano y 12%  
de dietilclorosilano.



EJEMPLO 9 - Se hicieron reaccionar 553 partes de tetrametilsilano y 1.130 partes de tetracloruro de silicio en presencia de 83,7 partes de dicloruro de etil-aluminio, calentando en un recipiente de reacción vidriado, durante 4 horas a 315° C. Se obtuvieron por decantación 610 partes de producto líquido que se comprobó que contenían 36% de trimetilclorosilano, 13% de dimetildiclorosilano y 51% de triclorosilano.

EJEMPLO 10 - Se mezclaron entre sí 150 partes de tetraetilsilano, 174 partes de tetracloruro de silicio y 20 partes de dicloruro de etil-aluminio que se hicieron pasar por un tubo calentado a 400° C., a razón de 64 partes por hora. Después de la primera pasada, se analizó el producto y la mezcla volvió a tratarse con una temperatura de 430° C. en el tubo. Se analizó el producto de la segunda pasada y se añadieron 20 partes de tributil-aluminio, después de lo cual la mezcla se hizo pasar por el tubo, por tercera vez. La relación de trietilclorosilano a tetraetilsilano en el producto, era la siguiente:

Primera pasada		0,073
Segunda	"	0,122
Tercera	"	0,33

EJEMPLO 11 - Se hicieron reaccionar 189 partes de tetracloruro de silicio y 143 partes de tetraetilsilano, en presencia de 39 partes de sesquicloruro de metil-aluminio, calentando, en un recipiente de reacción vidriado, a una temperatura de 330° C. durante 4 horas. Se comprobó que los productos de la reacción contenían 17% de trietil-



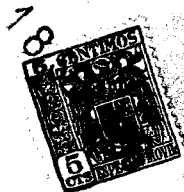
clorosilano, 43% de dietildiclorosilano, 19% de etilmetil-diclorosilano y 16% de otros metil-clorosilanos.

- EJEMPLOS 12 a 20 - Se hicieron reaccionar
5. entre sí tetracloruro de silicio y tetraetilsilano en diferentes relaciones, empleando distintos catalizadores, calentando durante cuatro horas con un recipiente de reacción vidriado. La relación de las materias primas, la temperatura de caldeo,
10. el catalizador usado y sus proporciones, y los productos, figuran en la Tabla 2.

T A B L A 2.

Ejemplo	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Relación molar de tetracloruro de silicio a tetraetilsilano	1.06	1.04	1.07	1.12	0.97	0.98	1.03	1.03	1.04
Temperatura ° C	315	305	315	315	315	315	315	330	330
Catalizador	Tri- metil alu- minio	Cloru- ro de dietil alumi- nio	Tri- propil alumi- nio	Hidru- ro de di-pro- pil alu- minio	Tri- butil alu- minio	Hidru- ro de di-bu- til alu- minio	Ses- qui- etó- xido de etil alu- minio	Di-clo- ruro de etil alumi- nio	Tri- butil alu- minio
% de cataliza- dor.	2.2	4.2	5.5	5.8	4.8	5.5	6.7	5	4
<u>Productos</u>									
Trietilcloro- silano	36	37	28	19	38	18	52	37	45
Dietilcloro- silano	37	63	65	72	54	77	47	57	48
Etil-tricloro- silano	-	-	4	-	-	-	-	2	2
Dietil- clorosilano	-	-	-	7	3	5	-	-	-

EJEMPLO 21 - 145 partes de tetraetilsilano y 183 partes de tetracloruro de silicio se hicieron reaccionar entre sí, junto con 17 partes de fluoruro de dietil-aluminio, en un recipiente vidriado,



resistente a la presión, calentado durante 4 horas a 300° C. Los productos de la reacción se comprobó que contenían 80% de dietildiclorosilano y 12% de trietil-clorosilano.

5. EJEMPLO 22 - Se hicieron reaccionar 173 partes de feniltriclorosilano y 57 partes de tetraetilsilano en presencia de 11 partes de sesquicloruro de etil-aluminio, calentando en un reactor vidriado, resistente a la presión, durante 4 horas a 300° C.

10. Se añadieron 10 partes de cloruro sódico a la mezcla de reacción, que se destiló a continuación, y se obtuvieron 100 partes de material que hervía entre 90 y 180° C. y que se comprobó estaba constituido en su mayor parte por dietil-diclorosilano.
15. Se recogió otra fracción que hervía por encima de 225 a 235° C. y se comprobó que contenía etilfenil-clorosilanos.

20. EJEMPLO 23 - Se hicieron reaccionar entre sí 82 partes de tetraetilsilano y 170 partes de metiltriclorosilano, con 15 partes de sesquicloruro de etil-aluminio, en un recipiente vidriado, resistente a la presión, calentando a 300° C. durante 4 horas. Los productos de la reacción se comprobó que contenían 48% de dietil-diclorosilano, 31% de etil-metildiclorosilano
25. y 13% de etildimetilclorosilano.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones



anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

5. Inglaterra con fecha 4 de Octubre de 1957 nº 31135/57 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención

10. por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de organosilanos"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de organosilanos, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre sí uno o mas silanos de la fórmula general  $R SiX_m$  (4-m) y otro u otros silanos de la fórmula general

15.  $R' SiH X_m$  (4-z-n) en las que R y R' son grupos alquilo o arilo; X un halogeno; m es un entero de 1 a 4; n es un entero de 0 a 3, y z es 0, 1 ó 2, en presencia de un compuesto organo aluminico de la fórmula

20. general  $R'' AlY_a$  (3-a) en la que R'' es metilo, etilo, propilo o butilo; Y un halogeno, hidrógeno o un grupo alkoxi o aroxi y a es 1, 2 ó 3.

25. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el compuesto organo-aluminico tiene uno o más grupos propilo o butilo.

30. 3º.- Procedimiento segun lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque el compuesto organo-aluminico se emplea en cantidades de 1 a 10% en peso de los silanos.



244190

- 12 -

4<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizándose porque el compuesto organo-alumínico se emplea en una proporción de 4 a 6%.

5. 5<sup>o</sup>.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza bajo presión.

10. 6<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura de 250 a 450<sup>o</sup> C.

7<sup>o</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizándose porque la temperatura es de 300 a 350<sup>o</sup> C.

15. 8<sup>o</sup>.- Procedimiento de obtención de organosilanos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. ROMEZ ACEBO Y MODET

18 SEP. 1958