

AÑO

Expediente núm.



245721

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245721

PATENTE DE INVENCIÓN.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad de nacionalidad
inglesa. domiciliado en Imperial Chemical House,

~~245721~~ Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

«Procedimiento de obtención de organosilanos».

Nº 11510

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. 13245.



245721

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de organosilanos"

=====

Solicitante:

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

=====

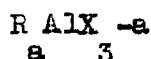
Este invento se refiere a la producción de silanos organico-sustituídos y, más especialmente, a la producción de silanos organico-sustituídos, partiendo de organopolisiloxanos, por ejemplo desperdicios o desechos de organopolisiloxanos.

Los compuestos orgánicos de silicio tales como los silanos alquílicos y halosilanos alquílicos, son bien conocidos y pueden prepararse por varios métodos, tal como por ejemplo la reacción directa de silicio con un haluro alquílico, o la reacción de



5. haluros de silicio con reactivos de Grignard adecuados. Se ha propuesto tambien preparar estos compuestos por alquilación del tetrafluoruro de silicio con alquilos de aluminio. Otro método que se ha propuesto tambien es el hacer reaccionar un silano con una olefina, mientras que un método ulterior propuesto para preparar estos compuestos, es el hacer reaccionar sílice con un reactivo de Grignard.

10. De acuerdo con este invento, un procedimiento nuevo y perfeccionado para la producción de organosilanos comprende el hacer reaccionar un orgalopolisiloxano con un compuesto organoaluminico, de la fórmula general



15. en la que a puede ser cualquier entero de 1 a 3, R es un grupo alkilo o arilo, y X es un halógeno, hidrógeno, o un grupo alkoxi y destilando luego los organosilanos así obtenidos.

20. Las proporciones relativas de organopolisiloxano y del compuesto organoaluminico utilizado, pueden variar entre amplios límites y son satisfactorias las proporciones que dan una relación atómica de Si:Al de 1:4 a 3:1. Sin embargo, se prefieren las relaciones de 1:3 a 1:1. Se prefiere tambien que la relación de grupos orgánicos totales presentes, o sea acoplados al organopolisiloxano o al aluminio y no a través de un átomo de oxígeno, a los átomos de silicio, no sea inferior a 3,5:1.

30. El compuesto organoaluminico puede prepararse previamente o formarse "in situ". Se prefiere que R sea un grupo alkilo que no tenga mas de 4 átomos de



- 2 DIC.

245721

- 3 -

carbono, o un grupo fenilo, y se prefiere aun más que R sea un grupo metilo. Los compuestos organo-alumínicos en los que a es inferior a 3, son los preferidos, dado que la reacción es en general más rápida con ellos que con los en que a es 3. Los compuestos organo alumínicos adecuados, susceptibles de emplearse, comprenden el aluminio-trimetilo, el dicloruro de aluminio-metilo, el sesquicloruro de aluminio metilo, el cloruro de aluminio-dimetilo, el sesquicloruro de aluminio-etilo y el sesquibromuro de aluminio-etilo. Si se desea, la mezcla de reacción puede contener tambien uno o más haluros de aluminio.

La reacción se realiza normalmente calentando los cuerpos que en ella intervienen, sometidos a presión, que, si se desea puede ser una presión autógena, desarrollada a la temperatura de reacción. Sin embargo, en muchos casos puede trabajarse tambien a la presión atmosférica. Normalmente, la reacción se realiza más rápidamente a presiones elevadas, y más lentamente a presiones inferiores, y en algunos casos, el ritmo de la reacción puede ser demasiado lento a la presión atmosférica, para que este sistema de trabajo tenga valor económico. La calefacción puede realizarse a temperaturas comprendidas entre 120° y 400° C., pero se prefiere trabajar entre 200 y 320° C. Aunque normalmente se prefiere aplicar el procedimiento de partidas, en algunos casos es ventajoso aplicar el método continuo o semi-continuo.

Normalmente se prefiere llevar a cabo la reacción en ausencia de cualquier disolvente. Sin embargo, si se desea, la mezcla de reacción puede



figurar un disolvente inerte. Los disolventes adecuados comprenden los hidrocarburos de elevado punto de ebullición, tal como, por ejemplo, el decalin, el tetralil y similares.

5. El tiempo necesario para la reacción dependerá de los productos empleados y de la temperatura de reacción. Normalmente son suficientes tiempos del orden de 1 a 14 horas.

10. Este invento se aclara más aún por los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

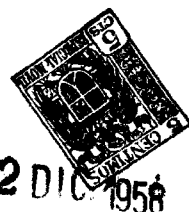
EJEMPLO 1 - Se calentaron con 300 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo, a 250° C.

15. durante 15 horas en un recipiente a presión vidriado, 60 partes de una composición de polisiloxano que contenía 31% de carga de sílice finamente dividida, y 69% de una goma de polisiloxano que contenía 85 mol. por ciento de unidades de dimetilsiloxano y 15 mol. por ciento de unidades de difenilsiloxano. El producto de reacción por destilación subsiguiente, proporcionó
20. 40 partes de tetrametilsilano.

EJEMPLO 2 - Durante 3 horas se calentaron en un

25. recipiente de presión vidriado, 120 partes de la composición de polisiloxano usada en el Ejemplo 1, por 100 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo, a una temperatura de 280° C. Del recipiente de reacción se destilaron 87 partes de silanos, y se comprobó que contenían 43% de tetrametilsilano, 52% de trimetilciclosilano y 5% de dimetildiclorosilano.

30. EJEMPLO 3 - Durante 3 horas se calentaron a 280° C. en



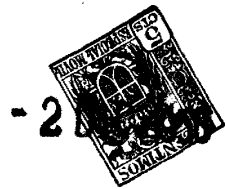
- un recipiente de presión vidriado, 140 partes de una composición de polisiloxano que contenía 74% de una goma de dimetil-polisiloxano y 26% de sílice finamente dividida, con 186 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo.
5. Por destilación, se obtuvieron 86 partes de silanos que contenían 41% de tetrametilsilano, 51% de trimetilsilano y 8% de dimetildiclorosilano.
- EJEMPLO 4 - Se calentaron juntos durante 5 horas y sometidas a reflujo, 70 partes de la
10. composición de polisiloxano usada en el Ejemplo 3 y 310 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo. Durante ese periodo, se condensaron 2 partes de tetrametilsilano en un sifón refrigerado, dispuesto en la parte superior del condensador de reflujo.
15. EJEMPLO 5 - Se calentó durante 7 horas, sometida a reflujo, una mezcla de 252 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo y 136 partes de octometilciclotetrasiloxano. A continuación se destilaron del producto de reacción 115 partes de productos
20. líquidos de punto de ebullición inferior a 60° C., y se comprobó que estaban formados por 95% de tetrametilsilano y 5% de dimetildiclorosilano.
- EJEMPLO 6 - Durante 3 horas se calentaron juntas
25. de 280° a 300° C., 124 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo y 89 partes de un trimetilsilil "extremo parado" dimetilsiloxano fluido de viscosidad 100 cs. a 250° C. Durante el periodo citado, se destilaron y recogieron 62 partes de un líquido que hervía de 26 a 78° C. y estaba constituido por
30. 90% de tetrametilsilano y 10% de trimetilclorosilano.

EJEMPLO 7 - Se cargaron en un recipiente provisto de agitador, entrada y salida de gas y conectado a un receptor refrigerado a -78° C., 450 partes de una resina sólida de polisiloxano, preparada por hidrolisis y condensación de metiltricloro-silano , 725 partes de aluminio de un tamaño medio de partículas de 1,6 mm. de diámetro y que contenía el 92% de aluminio y 10 partes de cloruro de aluminio anhidro. La mezcla de reacción se calentó a 270° C. y se hizo pasar a su través cloruro de metilo, a razón de 2,9 partes por minuto.

520 partes de productos recogidos en el receptor en 4,5 horas, se comprobó que estaban constituidas por 31% de cloruro de metilo, 17% de tetrametilo, 4% de trimetilclorosilano y 5% de dimetildiclorosilano.

EJEMPLO 8 - Durante 15 minutos se calentó de 300° a 340° C. una mezcla de 89 partes de octometilciclotetrasiloxano y 158 partes de triisobutilaluminio; durante el tiempo citado, se destilaron 45 partes de un producto líquido de punto de ebullición 60° a 90° C., que se re-destiló de 88° a 90° C. y por análisis se comprobó que era dimetilisobutilsilano.

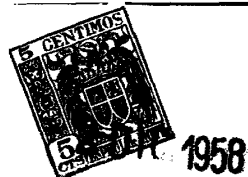
EJEMPLO 9 - A 92 partes de sesquicloruro de aluminio-etilo en 60 partes de decalin, se añadieron 49 partes de octometilciclotetrasiloxano. La mezcla se calentó sometida a reflujo durante 4 horas, en cuyo tiempo la temperatura de reflujo había descendido a 95° C. El caldeo se continuó y se separaron por destilación 48 partes de productos en una zona de temperaturas comprendida entre 95° y 120° C. Este



- 7 - 245721

producto estaba constituido por 12,6% de etiltrimetilsilano, 11% de dietildimetilsilano, 46,6% de etildimetilclorosilano, 5,8% de etilmetildiclorosilano y 24% de dietilmetilclorosilano.

5. EJEMPLO 10 - Durante 4 horas y en un recipiente preparado para la destilación, se calentaron juntos 49 partes de octometilciclotetrasiloxano y 105 partes de sesquicloruro de aluminioetilo. Durante este tiempo se separaron por destilación 70 partes de un
10. producto de ebullición comprendido entre 80° y 100° C. El producto estaba constituido por 19,4% de dietilmetilclorosilano, 7,7% de trietilmetilsilano, 6,9% de etilmetildiclorosilano, 30,4% de etildimetilclorosilano, 19,7% de dietildimetilsilano y 14% de otros silanos.
15. EJEMPLO 11 - Se calentaron 75 partes de desechos desmenuzados de elastómero de polisiloxano preparados partiendo de una composición constituida esencialmente por 74% de una goma de dimetil-polisiloxano
20. y 26% de sílice finamente dividida, con 156 partes de sesquicloruro de aluminio-etilo, y durante 90 minutos a una temperatura de 315° a 320° C. en un recipiente de presión vidriado. El contenido del recipiente se refrigeró, después de lo cual se soltó la presión y
25. el producto se destiló para dar 105 partes de un líquido oleaginoso constituido por 12,6% de trietilclorosilano, 42,9% de dietilmetilclorosilano, 3,2% de dietildimetilsilano y 31,9% de etildimetilclorosilano.
30. EJEMPLO 12 - Se calentaron 15 partes del desecho de elastómero de polisiloxano utilizado en

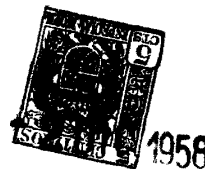


- 8 - 245721

- el Ejemplo 11, con 32 partes de sesquicloruro de aluminioetilo, a una temperatura de 220° C. durante 5 horas, en un recipiente preparado para el fraccionamiento. Durante este periodo se separaron por destilación
5. 13 partes de líquido que destiló entre 80° y 124°. Este destilado estaba constituido por 25% de trietilmetilsilano, 61% de dietildimetilsilano y 14% de etiltrimetilsilano.

- EJEMPLO 13 - Se hidrolizó metiltriclorosilano y se condensó parcialmente añadiéndolo a un exceso de agua, con agitación enérgica. El material obtenido, se secó y calentó a 150° C., durante 5 horas, para llevar a cabo la ulterior condensación y completar la eliminación de agua. Se calentaron 37 partes del producto
10. obtenido, con 116 partes de sesquicloruro de aluminioetilo en un recipiente de presión vidriado, durante 90 minutos, de 315° a 320° C. La destilación del producto de reacción proporcionó 65 partes de un líquido constituido por 27,9% de trietilclorosilano, 11,5% de trietilmetilsilano, 13% de etildimetilclorosilano y 9%
15. de dietildimetilsilano.
- 20.

- EJEMPLO 14 - En una vasija preparada para el fraccionamiento se calentaron a una temperatura de 150° C. aproximadamente, durante un periodo de
25. 4 horas, 149 partes de un dimetilpolisiloxano, de viscosidad 100 cs. a 25° C y 350 partes de sesquicloruro de aluminio-etilo. Durante este periodo, se separaron por destilación 157 partes de producto que destiló a temperaturas de hasta 125° C. Este destilado estaba
30. constituido por 42% de dietildimetilsilano, 40% de



etiltrimetilsilano, 3% de tetractilsilano, 4% de dietilmetilclorosilano, 8% de trietilmetilsilano y 3% de etildimetilclorosilano.

5. EJEMPLO 15 - Se calentaron juntas durante 4 horas a 230° C. en un recipiente vidriado de presión, 120 partes de octofenilciclotetrasiloxano y 94 partes de sesquicloruro de aluminio-metilo. La mezcla de reacción se extrajo con pentano para obtener 80 partes de un producto líquido que se destiló, para dar dos fracciones, la primera de ellas hervía a unos 80 a 150° C. y la segunda, de 250 a 200° C. La primera fracción estaba constituida por 26 partes y se demostró que estaba formada principalmente por benceno; la segunda ascendió a 22 partes y por espectroscopia infra-roja se demostró que estaba formada principalmente por difenildimetilsilano. Como residuo, después de esta destilación quedó un líquido amarillo muy viscoso.
- 10.
- 15.

N O T A

20. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 4 de Diciembre de 1957, n° 37751/57, acogándose, 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
- 25.
- 30.



solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
"Procedimiento de obtención de organosilanos"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1º.- Procedimiento de obtención de organosilano, caracterizado por comprender el hacer reaccionar un organopolisiloxano con un compuesto organoaluminico de la fórmula general R_aAlX_{3-a} en la que a puede ser cualquier entero de 1 a 3, R es un grupo alquilo o arilo y X es un halógeno, hidrógeno o un grupo alcoxilo y el destilar a continuación los organosilanos así obtenidos.
10. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación de silicio a aluminio es de 1:4 a 3:1.
15. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la relación es de 1:3 a 1:1.
20. 4º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de los grupos orgánicos totales acoplados al organopolisiloxano o al aluminio, y no a través de un átomo de oxígeno, a los átomos de silicio, no es inferior a 3,5:1.
25. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organoaluminico se prepara "in situ".
30. 6º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R es un grupo alquilo de no más de 4



átomos de carbono.

245721

- 7^o.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque R es un grupo metilo.
5. 8^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque R es un grupo fenilo.
- 9^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a es inferior a 3.
10. 10^o.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque el compuesto organoaluminico se escoge del grupo constituido por aluminio-trimetilo, dicloruro de aluminio-metilo, sesquicloruro de aluminio-metilo, cloruro de aluminio-dimetilo, sesquicloruro de aluminio-etilo y sesquibromuro de aluminio etilo.
15. 11^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene también uno o más haluros de aluminio.
20. 12^o.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes de la reacción se calientan juntos sometidos a presión.
25. 13^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes de la reacción se calientan a una temperatura comprendida entre 120^o y 400^o C.
30. 14^o.- Procedimiento, según lo especificado en la



reivindicación 13ª, caracterizado porque la temperatura es del orden de 200º a 350º C.

5. 15º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza de modo continuo o semi-continuo.

10. 16º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene un disolvente inerte.

15. 17º.- 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 , - 2 DIC. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ AGEBO Y MAESTRO
P. P.

