

322311



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HENDRIK FRITS ZOCK.

RESIDENCIA: Korte Hoogstraat 30d, Vlaardingen,

HOLANDA.-

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
ORGANOHALOGENOSILANOS".

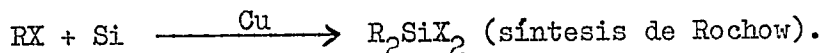
Prioridad: Patente británica n.º 3718/65 del solicitada
provisionalmente el 27 Enero 1.965 y comple-
tada el 12 de Enero de 1.966.

322311



1 Se refiere esta invención a la fabricación de com-
puestos de silicio, y más particularmente de organohaloge-
nosilanos por reacción del silicio con compuestos halóge-
nos orgánicos.

5 Los organohalogenosilanos, entre los que ciertos -
dialquildihalogenosilanos son de valor comercial como mate-
riales de partida para la preparación de siliconas (propia-
mente polímeros de organosiloxano), pueden obtenerse me-
diante reacción de un haluro de hidrocarbano RX con una ma-
10 sa de contacto contentiva de silicio y un catalizador metá-
lico tal como cobre según la ecuación:



15 Especialmente, el dimetildiclorosilano, el dietildiclorosi-
lano, el metilfenildiclorosilano y el difenildiclorosilano
son compuestos de importancia comercial.

20 Un inconveniente de este procedimiento es que los
rendimientos de diórganohalogenosilanos R_2SiX_2 tienden a -
ser bajos, en especial a altos grados de conversión del si-
licio, formándose subproductos en proporciones importantes.
Entre estos subproductos, pueden hallarse: órganotrihaloge-
nosilano RSiX_3 , triórganohalogenosilano R_3SiX y órganodiha-
logenosilano RHSiX_2 ; menos deseables son el tetrahalogenosi-
lano SiX_4 , el diórganohalogenosilano R_2HSiX y el trihaloge-
nosilano HSiX_3 .

25 Se cree que varios de estos subproductos o deriva-
dos se forman bajo la influencia de la masa de contacto -
gastada, en particular del cobre metálico libre, cuyo con-
tenido en la masa de contacto, calculado sobre una base de
porcentaje, aumenta continuamente según avanza la reacción.

30 Además, bajo la influencia de la masa de contacto



1 gastada, se produce un "cracking" o destilación destructi-
va, formándose productos alquitranosos. Estos productos al
quitranosos causan un pronunciado descenso en la actividad
de la masa de contacto y finalmente se detiene la reacción
5 a un grado de conversión del silicio relativamente bajo.

Se han sugerido, por consiguiente, diversos medios
para evitar esta acción de "cracking" bajo la influencia -
del cobre. Así, se ha sugerido un dispositivo en el que se
utiliza un serpentín de descarga en un reactor tubular que
10 va descargando el material consumido y reemplazándolo con-
tinuamente por nuevo material de contacto. Además de esto,
se ha sugerido añadir un promotor a la masa de contacto -
que da como resultado una tendencia decreciente de "crac-
king" del catalizador gastado y que, por consiguiente, con-
15 duce a mayores rendimientos de diórganodihalogenosilanos.
Se han sugerido varios promotores, en especial el cinc y -
el aluminio; sin embargo, ninguno de estos promotores ac-
túa a entera satisfacción.

Se ha hallado ahora que pueden obtenerse los diór-
ganodihalogenosilanos en un mayor rendimiento haciendo pa-
20 sar el haluro por un silicio y catalizador (por ejemplo, -
cobre y plata) en que exista una masa de contacto donde se
halle presente una cierta cantidad de cadmio. Puede intro-
ducirse el cadmio en la masa de contacto en una forma ele-
25 mental, pero también en forma de un compuesto contentivo -
de cadmio, como por ejemplo sus haluros, óxidos, y simila-
res.

Las cantidades relativas de silicio, cobre y cad-
mio, calculadas como partes en peso del metal puro se en-
30 cuentran dentro de las siguientes proporciones:

322311



1 Cu : Si entre 1 : 150 y 9 : 11, de preferencia entre 1 : 100 y 1 : 10;

Cd : Cu entre 1 : 100 y 3 : 5, de preferencia entre 6 : 100 y 3 : 8.

5 Para fines comerciales, estas masas de contacto se prefieren relativamente pobres en cobre y cadmio, hasta el punto en que ello sea compatible con una alta selectividad una alta reactividad y, asimismo, grados elevados de conversión.

10 La forma en que se prepare la masa de contacto con tentiva de silicio, del catalizador (cobre) y del promotor (cadmio) no es crítica. Así pues, estas sustancias pueden hallarse presentes en la masa de contacto en forma de una mezcla de polvos de los componentes individuales, o el promotor y el catalizador pueden alearse, cuando ello es posible, pulverizarse y mezclarse a continuación con el silicio, de preferencia en forma de un polvo de finas partículas, para dar una mezcla sensiblemente homogénea.

15 El procedimiento para preparar una mezcla pulverulenta de cobre y de cadmio puede ventajosamente llevarse a efecto sometiendo una solución contentiva de iones de cobre y de iones de cadmio a una electrólisis, lo cual puede producir directamente un polvo fino.

20 En una forma preferente de la invención, la masa de contacto se estabiliza, por ejemplo, calentando antes de la reacción, lo que mejora especialmente la selectividad inicial. La estabilización de la masa de contacto se puede realizar a temperaturas entre 250 y 450°C, preferentemente entre 320 y 400°C. Para lograr una estabilización satisfactoria, deberá calentarse preferentemente la masa de contacto de 2 a 40 horas. A fin de acortar el período -

25

30

322311

2



1 de estabilización, puede ser ventajoso preparar una mezcla íntima de un compuesto de cadmio y un compuesto de cobre - antes de la estabilización, por ejemplo, mediante fusión - de los elementos cobre y cadmio o sus compuestos.

5 El cadmio como promotor produce una o más de las - siguientes ventajas:

1. Aumenta el grado de reacción.
2. Aumenta la selectividad para la formación de R_2SiX_2 .
- 10 3. Conduce a un consumo más completo de silicio en la masa de contacto.
4. A altos grados de conversión del silicio, se - conservan una alta selectividad y nivel de reac- ción.
- 15 5. El previo calentamiento de la masa de contacto con cadmio mejora su selectividad inmediata y - su grado de reacción.
6. La reacción se produce más suavemente.

20 Puede aplicarse el procedimiento para la prepara- ción de dialquildihalogenosilanos con grupos alquilo con- tentivos de 1 a 3 átomos de carbono utilizando, por ejem- plo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de eti- lo, bromuro de etilo, cloruro de propilo o cloruro de vi- nilo, como material de partida. Esta invención proporcio- na además métodos para la preparación de diarildihalogeno-
25 silanos, utilizando, por ejemplo, bromuro de fenilo, clo- ruro de fenilo o cloruro de naftilo como material inicial.

30 Se preparan apropiadamente silanos contentivos de diferentes radicales orgánicos tales como metilfenildiclo- rosilano y metilvinildiclorosilano utilizando una mezcla

322311

2



1 de diferentes órgano-haluros, como metilcloruro y fenilcloruro o metilcloruro y vinilcloruro como material inicial.

La temperatura a la cual se lleva a cabo adecuadamente la reacción varía para los haluros de alquilo entre
5 150 y 480°C, siendo de preferencia de 240 a 380°C, y para los haluros de arilo de entre 250 y 600°C, de preferencia de 330 a 500°C. El límite superior de la temperatura a la cual puede realizarse la reacción se halla, sin embargo, -
10 órgano-haluro a descomponerse térmicamente.

Puede llevarse a efecto la reacción a presiones de entre 0,1 y 20 kg/cm². En el caso de una reacción con metil-cloruro, la presión parcial preferida es de 4 - 10 kg/cm²,
ya que dentro de estos límites de presión el cloruro de me-
15 tilo presenta un punto de ebullición de aproximadamente 10 a 50°C.

El procedimiento objeto de la presente invención - puede llevarse a cabo conduciendo el haluro a través de una
20 capa consistente en la masa de contacto mantenida a la temperatura de reacción. Otra forma es calentando previamente el vapor a la temperatura deseada antes de establecer contacto con la masa. Una vez iniciada, la reacción avanza -
exotérmicamente. Para lograr una eficaz supresión del calor reaccional desarrollado, es aconsejable efectuar la
25 reacción en una capa fluidizada; no obstante, puede también desarrollarse la reacción en un reactor de capa fija. Si se desea la formación de $RHSiX_2$ y de $HSiX_3$, puede conseguirse introduciendo una mezcla de HX y RX en la cámara -
del reactor.

30 Describiremos a continuación formas de la invención

322311

27



1 con referencia a los Ejemplos que siguen y a los esquemas
que se acompañan, que son gráficas ilustrativas de los re-
sultados de diversos experimentos descritos en los Ejem- -
plos.

5 En estos ejemplos, se efectuó la reacción en el -
aparato más abajo descrito.

El reactor utilizado consistía en un tubo de vi- -
drio cilíndrico y vertical, cerrado por su extremo infe- -
rior y equipado con un calentador. Se dispuso en él un vi-
brador y varios pares termoeléctricos conectados a un re-
10 gistrador de temperatura, un tubo de escape para los pro--
ductos de reacción gaseosos y un tubo de admisión para el mo
nohaluro orgánico vaporizado que había de pasar a través -
de una placa de filtro en vidrio sinterizado, poseyendo el
15 tubo un extremo en forma de embudo a una corta distancia -
por encima del fondo. De este modo, la masa de contacto en
polvo sobre la placa de vidrio sinterizado podía fluidizar
se por medio del vapor de haluro que fluyera a través de -
la placa de filtro, haciendo el vibrador más uniforme la -
fluidización. Se comunicó el tubo de admisión con la fuen-
20 te de monohaluro orgánico mediante un dispositivo de dese-
cación y un rotámetro. El tubo de expulsión se comunicó -
por un ciclón caldeado eléctricamente (que serviría para -
extraer las partículas de polvo) a una columna Vigreux, cu
ya parte superior se mantuvo a una temperatura igual al pun-
25 to de ebullición del haluro de hidrocarbano. Se dejaron de
positar en un recipiente colector los silanos de condensa-
ción, manteniéndose el contenido de dicho recipiente en -
ebullición por medio de un dispositivo de caldeo eléctri--
co. El haluro de hidrocarbano que escapaba de la parte su-
30

322311

21



1 perior de la columna era conducido a un sifón en el que se
condensaba, se recogía y se medía en volúmen. Se pesó la -
mezcla de silano así obtenida y se investigó su contenido
respecto a los diversos silanos R_2SiX_2 , $RSiX_3$, R_3SiX , $RHSi$
5 X_2 , R_2HSiX y $HSiX_3$ por medio de cromatografía líquido/gas.

 Como la masa de contacto fué rápidamente oxidada y
los productos principales de la reacción eran hidrolizables
las condiciones de reacción se escogieron de manera que no
se hallaran presentes cantidades importantes de agua y/u
10 oxígeno. Por ejemplo, el haluro de hidrocarbano utilizado
contenía menos de 100 ppm de agua y/u oxígeno.

 La pureza del material inicial de silicio era de -
aproximadamente 99%. Las principales impurezas eran hierro,
aluminio, calcio y magnesio. Consistían en fracciones de -
15 los siguientes tamaños de partícula: 50 a 75 micras (11,7
%), 75 a 105 micras (36,9 %), 105 a 150 micras (41,4 %) y
150 a 210 micras (10,0 %). Mediante trituración, el conte-
nido en hierro del silicio se elevó hasta aproximadamente
2,0 %. Se redujo el contenido en hierro del silicio en pol-
20 vo en una capa fluidizada hasta aproximadamente 0,2 % me--
diante un imán. Antes de utilizarse, se mantuvo continua--
mente el silicio durante por lo menos 24 hõras en un horno
de secado a aproximadamente 180°C. En general, sin embar--
go, no es necesario emplear silicio como material inicial
25 de una pureza de 99 % o superior. Se halló así posible uti-
lizar ferrosilicio hasta un 15 % de hierro como material -
inicial.

 Solo se utilizó cloruro cuproso seco y blanco con
un tamaño de partícula de 2 a 5 micras. Se empleó en mez--
30 clas pulverulentas con silicio (y cadmio) después de haber

322311



1 se hecho pasar el cloruro cuproso por un tamiz de 75 mi--
cras para separar las partículas aglomeradas.

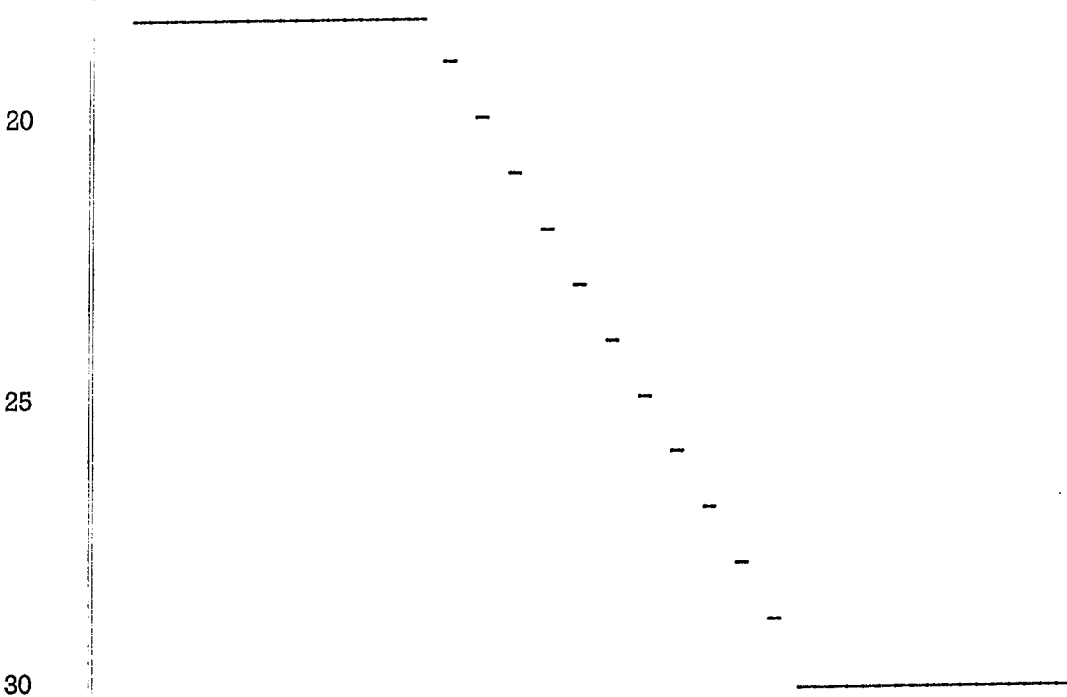
El cloruro de cadmio se liberó de agua, en caso ne
cesario, mediante fusión y desecación, de preferencia en -
5 presencia de cloruro de hidrógeno gaseoso y después de en-
friar se pulverizó en un mortero. Finalmente, se pasó por
un tamiz de 75 micras. Como consecuencia del tratamiento,
el cloruro de cadmio utilizado resultó considerablemente -
más grueso que el cloruro cuproso.

10 Ejemplo 1

Consistía la masa de contacto en 120 g de silicio,
18 g de cloruro cuproso y 1 g de cloruro de cadmio (90,7 %
Si, 8,8 % Cu y 0,5 % Cd). La proporción en peso cadmio: co
bre era de 5,3 : 100.

15 Se preparó la masa de contacto calentando durante
1,1 hora a 325/350°C y durante 1,2 horas a 350/385°C.

Los resultados aparecen en la Tabla 1.





27

10 Bici

- 10 -

322311

TABLA I

Periodo de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Horas después de la iniciación	0,47	0,82	1,15	1,63	2,80	3,55	4,00	4,42	6,00	6,42	7,17	8,20	8,67	9,17	9,75	10,5	11,81
Temperatura °C.	340	318	316	318	325	330	330	330	330	326	327	328	329	329	333	338	338
Producción S. silano/h.	10,4	12,8	9,2	5,3	8,2	12,2	19,9	20,8	16,2	18,7	16,3	13,5	11,5	12,0	11,8	13,1	12,4
Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	-	78,8	86,5	79,5	79,0	79,5	82,8	84,0	85,0	82,2	77,9	77,9	76,2	77,2	76,3	76,9	80,5
Cantidad de Si en el sedimento (S)	118,1	-	116,1	-	114,1	-	110,1	-	106,2	-	102,1	-	97,2	-	94,6	-	89,9
Grado de conversión S. CH ₃ Cl/kg Si.h.	80	100	80	40	60	100	160	170	150	160	140	120	100	110	110	120	120
Conversión Si, %	0,4	1,1	2,1	2,7	3,8	5,6	7,1	8,8	10,5	12,0	13,9	16,2	18,0	19,1	20,2	21,8	24,1

1

5

10

15

20

25

30

322311

TABLA I

1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Periodo de prueba										
5 Horas después de la iniciación	0,47	0,82	1,15	1,63	2,80	3,55	4,00	4,42	6,00	6,4
Temperatura °C.	340	318	316	318	325	330	330	330	330	32
Producción g. silano/h.	10,4	12,8	9,2	5,3	8,2	12,2	19,9	20,8	16,2	18,
10 Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	-	78,8	86,5	79,5	79,0	79,5	82,8	84,0	86,0	82,
Cantidad de Si en el sedimento (g)	118,1	-	116,1	-	114,1	-	110,1	-	106,2	-
15 Grado de conversión g. CH ₃ Cl/kg Si.h.	80	100	80	40	60	100	160	170	130	16
Conversión Si, %	0,4	1,1	2,1	2,7	3,8	5,6	7,1	8,8	10,5	12,

20

25

30

10 Bis



TABLA I

	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	2,80	3,55	4,00	4,42	6,00	6,42	7,17	8,20	8,67	9,17	9,75	10,5	11,81
	325	330	330	330	330	326	327	328	329	329	333	338	338
	8,2	12,2	19,9	20,8	16,2	18,7	16,3	13,5	11,5	12,0	11,8	13,1	12,4
	79,0	79,5	82,8	84,0	86,0	82,2	77,9	77,9	76,2	77,2	76,3	76,9	80,5
-	114,1	-	110,1	-	106,2	-	102,1	-	97,2	-	94,6	-	89,9
	60	100	160	170	130	160	140	120	100	110	110	120	120
	3,8	5,6	7,1	8,8	10,5	12,0	13,9	16,2	18,0	19,1	20,2	21,8	24,1

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

322311

27



1 Después del periodo octavo de prueba, se enfrió -
el reactor a la temperatura ambiente. La interrupción en--
tre el 8º y el 9º periodos de prueba duró 17,1 horas.

5 Los resultados aparecen gráficamente ilustrados en
las figuras 1 y 2.

Durante este experimento se observó que la razón
 $R_3SiX : RSiX_3$ era superior a lo normal y que se producía -
un aumento temporal en la selectividad de R_2SiX_2 , aumentando
do paralelamente la reactividad.

10

Ejemplo 2

La masa de contacto se componía de 120 g. de sili-
cio, 18 g. de cloruro cuproso y 4 g de cloruro de cadmio -
(89,4 % Si, 8,7 % Cu y 1,9 % Cd). La proporción en peso -
cadmio : cobre era de 21 : 100.

15

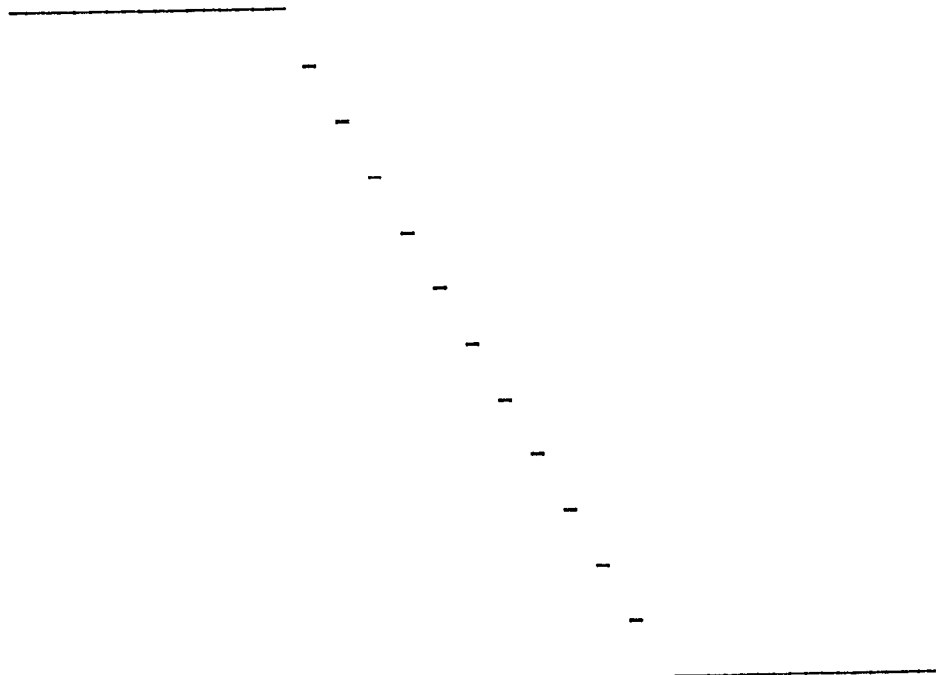
Se preparó la masa de contacto calentando durante
2,5 horas a 350°C.

Los resultados aparecen en la Tabla II.

20

25

30



322311

- 12 -

12/10/60

27



TABLA II

Período de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Horas después de la iniciación	0,87	1,87	2,62	3,22	3,79	4,37	4,97	5,77	6,47	7,29	8,17	9,07	9,87	10,9
Temperatura °C	330	325	325	331	331	330	331	334	335	338	335	334	338	337
Producción S. salinos/h.	8,6	16,5	19,1	22,8	22,7	16,6	15,6	13,4	13,5	13,7	13,7	12,8	15,2	17,1
Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	64,0	77,2	85,8	83,9	83,5	77,7	74,2	73,6	73,2	75,4	76,0	78,1	77,8	80,8
R ₂ SiX ₃ % en peso	15,4	11,3	6,0	8,0	7,6	11,6	13,5	14,6	14,4	13,3	12,5	10,8	11,3	8,5
R ₂ SiX % en peso	20,6	11,5	8,2	8,0	8,9	10,7	12,3	11,7	12,1	11,3	11,5	11,1	10,9	10,7
Cantidad de Si en el sedimento (g)	117,7	-	111,7	-	105,8	-	101,3	-	96,9	-	92,1	-	86,9	-
Grado de conversión S. CH ₃ Cl/RSi.h.	60	110	130	160	170	130	120	110	110	110	120	110	140	160
Conversión Si, %	0,6	2,8	5,7	8,2	10,7	12,7	14,4	16,3	18,2	20,1	22,3	24,5	26,7	29,4

1

5

10

15

20

25

30

322311

TABLA II

1	Periodo de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8
5	Horas después de la iniciación	0,87	1,87	2,62	3,22	3,79	4,37	4,97	5,77
	Temperatura °C	330	325	325	331	331	330	331	334
	Producción g. silanos/h.	8,6	16,5	19,1	22,8	22,7	16,6	15,6	13,4
10	Composición R_2SiX_2 % en peso	64,0	77,2	85,8	83,9	83,5	77,7	74,2	73,6
	$RSiX_3$ % en peso	15,4	11,3	6,0	8,0	7,6	11,6	13,5	14,6
	R_3SiX % en peso	20,6	11,5	8,2	8,0	8,9	10,7	12,3	11,7
15	Cantidad de Si en el sedimento (g)	117,7	-	111,7	-	105,8	-	101,3	-
	Grado de conversión g. CH_3Cl /kg.Si.h.	60	110	130	160	170	130	120	110
	Conversión Si, %	0,6	2,8	5,7	8,2	10,7	12,7	14,4	16,3

20

25

30

12 Bii

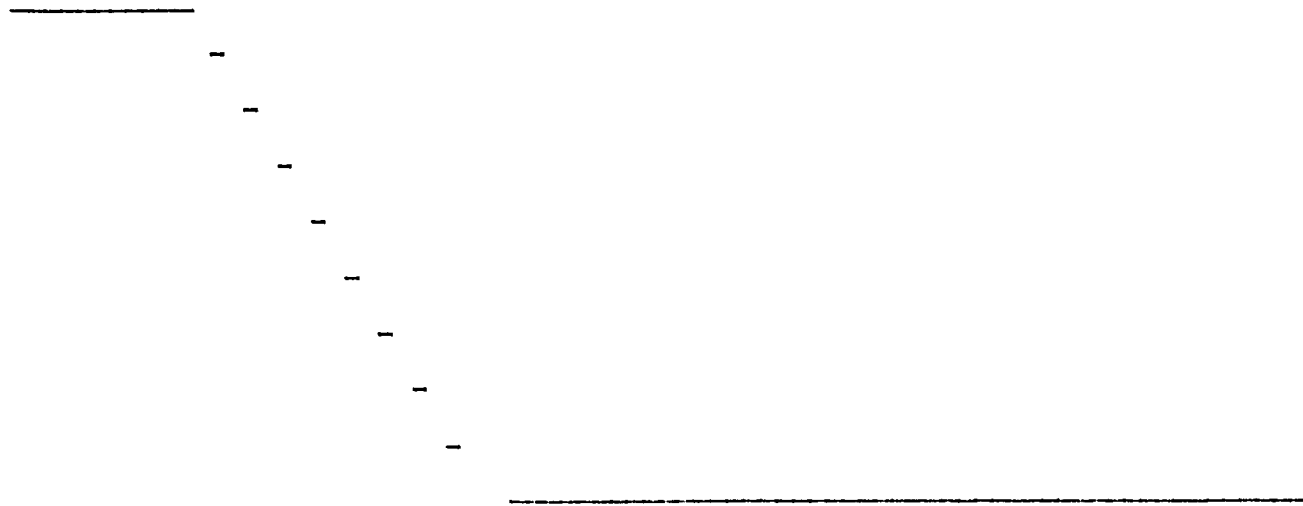
27



1968

TABLA II

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
52	3,22	3,79	4,37	4,97	5,77	6,47	7,29	8,17	9,07	9,87	10,9
25	331	331	330	331	334	335	338	335	334	338	337
,1	22,8	22,7	16,6	15,6	13,4	13,5	13,7	13,7	12,8	15,2	17,1
,8	83,9	83,5	77,7	74,2	73,6	73,2	75,4	76,0	78,1	77,8	80,8
,0	8,0	7,6	11,6	13,5	14,6	14,4	13,3	12,5	10,8	11,3	8,5
,2	8,0	8,9	10,7	12,3	11,7	12,1	11,3	11,5	11,1	10,9	10,7
,7	-	105,8	-	101,3	-	96,9	-	92,1	-	86,9	-
30	160	170	130	120	110	110	110	120	110	140	160
,7	8, 2	10,7	12,7	14,4	16,3	18,2	20,1	22,3	24,5	26,7	29,4



322311

- 13 -

13 (20)



ENE. 1961

TABLA II (continuación)

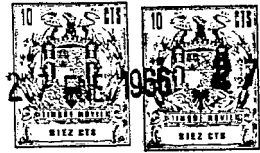
1	Periodo de prueba	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
5	Horas después de la iniciación	11,9	12,9	13,9	14,9	15,9	16,9	17,9	18,9	19,9	20,9	21,9	22,9	23,9
	Temperatura	338	338	340	339	339	338	341	339	338	338	341	330	346
	Producción S. silanos/h.	20,2	22,8	24,1	22,2	21,0	19,9	18,9	17,6	15,0	14,1	13,6	9,3	12,7
10	Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	81,2	86,8	87,8	89,8	91,3	91,9	91,9	92,0	92,9	91,8	92,0	90,5	91,2
	RSiX ₂ % en peso	9,3	5,9	6,2	6,0	5,1	4,3	4,2	4,7	3,6	4,8	4,5	4,5	4,9
	R ₃ SiX ₃ % en peso	9,5	6,9	5,5	4,2	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,8	2,8	3,4	2,8
	Cantidad de Si en el sedimento (S)	79,7	-	70,0	-	60,6	-	51,5	-	43,1	-	37,8	-	33,0
15	Grado de conversión S. CH ₃ Cl/RSi. h.	200	240	270	270	270	280	290	290	270	270	280	210	300
	Conversión Si, %	32,7	36,7	40,9	45,4	48,8	53,0	56,5	59,9	63,6	65,5	68,1	70,2	72,2

20

25

30

13 B27

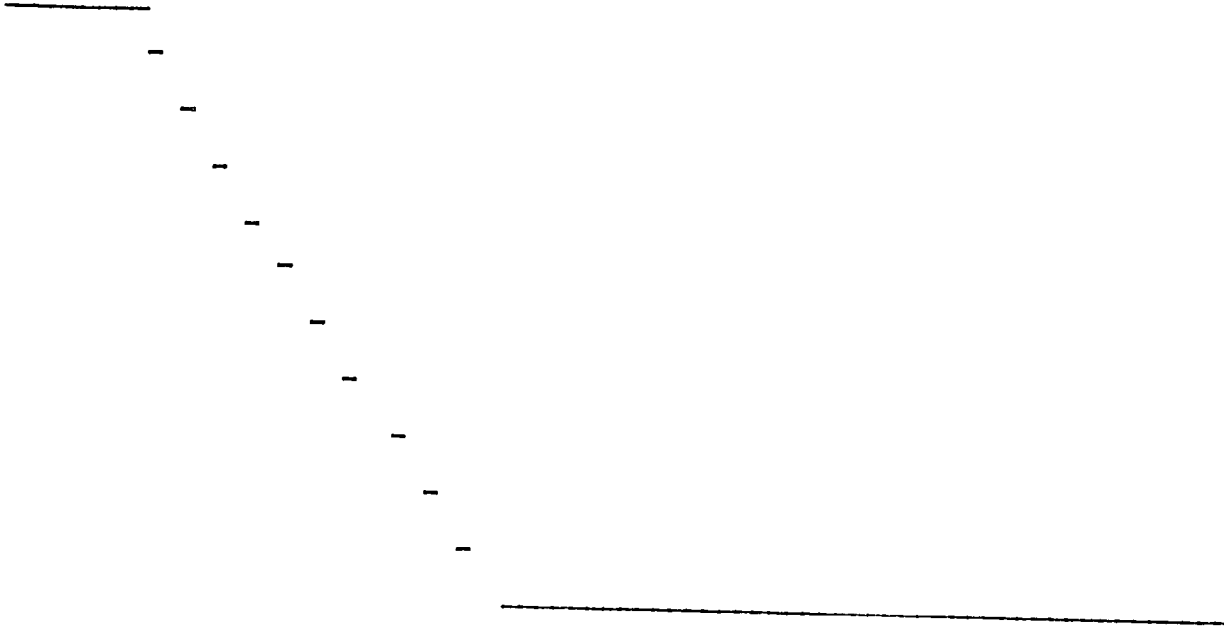


ENE. 1961

1

TABLA II (continuación)

17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
3,9	14,9	15,9	16,9	17,9	18,9	19,9	20,9	21,9	22,9	23,9
340	339	339	338	341	339	338	338	341	330	346
4,1	22,2	21,0	19,9	18,9	17,6	15,0	14,1	13,6	9,3	12,7
7,8	89,8	91,3	91,9	91,9	92,0	92,9	91,8	92,0	90,5	91,2
5,2	6,0	5,1	4,3	4,2	4,7	3,6	4,8	4,5	4,5	4,9
5,5	4,2	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,8	2,8	3,4	2,8
0,0	-	60,6	-	51,5	-	43,1	-	37,8	-	33,0
270	270	270	280	290	290	270	270	280	210	300
0,9	45,4	48,8	53,0	56,5	59,9	63,6	65,5	68,1	70,2	72,2



322311

15 180

27



191

TABLA III

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Período de prueba																
Horas después de la iniciación	0,5	1,13	1,76	251	3,26	4,01	4,76	5,51	6,26	7,3	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,3
Temperatura °C	325	328	328	333	334	335	334	335	335	335	336	335	335	333	332	332
Producción S. silanos h/	10,5	16,4	17,2	17,6	17,6	18,8	22,6	20,1	22,4	25,6	29,1	27,0	29,1	21,3	22,0	27,2
Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	60,5	76,4	77,8	79,7	77,5	79,0	81,5	80,6	83,0	90,0	91,0	91,4	91,3	92,7	92,8	92,7
RSiX ₂ % en peso	13,7	11,0	10,5	9,5	10,8	9,7	8,5	8,4	7,6	4,8	4,7	4,7	4,2	3,5	3,5	3,8
R ₂ SiX % en peso	18,8	12,6	11,7	10,8	11,7	11,3	10,0	11,0	9,4	5,2	4,0	3,5	3,9	3,1	3,2	3,2
Cantidad de Si en el sedimento (g)	118,2	-	113,9	-	108,1	-	101,8	-	93,8	-	84,2	-	72,1	-	61,9	-
Grado de conversión g. CH ₃ Cl/kg.Si.h.	70	110	120	120	130	140	180	160	190	220	270	270	320	250	280	390
Conversión Si, %	0,5	1,9	4,1	6,5	9,0	11,5	14,3	17,3	21,0	24,1	29,1	34,3	39,3	44,0	47,9	52,5

20

25

30

322311

TABLA III

1	Periodo de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
5	Horas después de la iniciación	0,5	1,13	1,76	2,51	3,26	4,01	4,76	5,51	6,26	7,
	Temperatura °C	325	328	328	333	334	335	334	335	335	3
	Producción g. silanos h/	10,5	16,4	17,2	17,6	17,6	18,8	22,6	20,1	22,4	25
10	Composición R_2SiX_2 % en peso	60,5	76,4	77,8	79,7	77,5	79,0	81,5	80,6	83,0	90
	$RSiX_3$ % en peso	13,7	11,0	10,5	9,5	10,8	9,7	8,5	8,4	7,6	4
	R_2SiX % en peso	18,8	12,6	11,7	10,8	11,7	11,3	10,0	11,0	9,4	5
15	Cantidad de Si en el sedimento (g)	118,2	-	113,9	-	108,1	-	101,8	-	93,8	
	Grado de conversión g. $CH_3Cl/kg.Si.h.$	70	110	120	120	130	140	180	160	190	2
	Conversión Si, %	0,5	1,9	4,1	6,5	9,0	11,5	14,3	17,3	21,0	24

20

25

30

15 Bis



TABLA III

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
251	3,26	4,01	4,76	5,51	6,26	7,3	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,3
333	334	335	334	335	335	335	336	335	335	333	332	332
17,6	17,6	18,8	22,6	20,1	22,4	25,6	29,1	27,0	29,1	21,3	22,0	27,2
79,7	77,5	79,0	81,5	80,6	83,0	90,0	91,0	91,4	91,3	92,7	92,8	92,7
9,5	10,8	9,7	8,5	8,4	7,6	4,8	4,7	4,7	4,2	3,5	3,5	3,8
10,8	11,7	11,3	10,0	11,0	9,4	5,2	4,0	3,5	3,9	3,1	3,2	3,2
-	108,1	-	101,8	-	93,8	-	84,2	-	72,1	-	61,9	-
120	130	140	180	160	190	220	270	270	320	250	280	390
6,5	9,0	11,5	14,3	17,3	21,0	24,1	29,1	34,3	39,3	44,0	47,9	52,5

-
-
-
-
-
-
-

16 B.7



322311

TABLE III (continuación)

Periodo de prueba	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Horas después de la iniciación	14,3	15,3	16,3	17,3	18,3	19,3	20,3	21,3	22,3	23,3	24,3	25,3	26,3	27,3	28,1
Temperatura °C	328	331	335	330	328	332	327	337	340	340	320	325	338	340	342
Producción S. silanos/h	19,2	17,3	18,4	17,3	12,5	12,4	7,9	10,7	18,6	12,2	8,2	5,5	5,4	5,8	6,0
Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	93,2	93,3	93,7	93,3	93,6	93,2	91,8	91,8	88,8	90,8	89,7	89,2	87,1	85,3	85,9
RSiX ₃ % en peso	3,7	3,6	3,2	3,3	3,3	3,4	4,0	3,5	5,5	4,7	5,1	4,6	5,6	6,8	6,6
R ₂ SiX ₂ % en peso	2,8	2,6	2,7	3,0	2,5	2,9	3,3	3,5	4,4	3,5	4,2	4,5	5,8	6,1	6,3
Cantidad de Si en el sedimento (g)	51,5	-	43,6	-	36,6	-	31,6	-	26,6	-	21,0	-	18,1	-	15,9
Grado de conversión S. CH ₃ Cl/kg. Si.h.	290	290	330	340	270	290	210	310	550	410	310	220	230	270	300
Conversión Si, %	56,7	60,0	63,3	66,5	69,8	71,5	73,4	75,0	77,6	80,6	82,3	83,7	84,8	85,7	86,6

1

5

10

15

20

25

30

322311

TABLA III (continuación)

1	Periodo de prueba	17	18	19	20	21	22	23	24	25
5	Horas después de la iniciación	14,3	15,3	16,3	17,3	18,3	19,3	20,3	21,3	22,3
	Temperatura °C	328	331	335	330	328	332	327	337	340
	Producción g. silanos/h	19,2	17,3	18,4	17,3	12,5	12,4	7,9	10,7	18,6
10	Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	93,2	93,3	93,7	93,3	93,6	93,2	91,8	91,8	88,8
	RSiX ₃ % en peso	3,7	3,6	3,2	3,3	3,3	3,4	4,0	3,5	5,5
	R ₃ SiX % en peso	2,8	2,6	2,7	3,0	2,5	2,9	3,3	3,5	4,4
15	Cantidad de Si en el sedimento (g)	51,5	-	43,6	-	36,6	-	31,6	-	26,6
	Grado de conversión g. CH ₃ Cl/kg. Si.n.	290	290	330	340	270	290	210	310	550
	Conversión Si, %	56,7	60,0	63,3	66,5	69,8	71,5	73,4	75,0	77,6

20

25

30

16 Añ

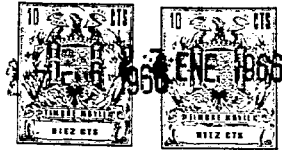


TABLA III (continuación)

	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
3	17,3	18,3	19,3	20,3	21,3	22,3	23,3	24,3	25,3	26,3	27,3	28,1
5	330	328	332	327	337	340	340	320	325	338	340	342
4	17,3	12,5	12,4	7,9	10,7	18,6	12,2	8,2	5,5	5,4	5,8	6,0
7	93,3	93,6	93,2	91,8	91,8	88,8	90,8	89,7	89,2	87,1	85,3	85,9
2	3,3	3,3	3,4	4,0	3,5	5,5	4,7	5,1	4,6	5,6	6,8	6,6
7	3,0	2,5	2,9	3,3	3,5	4,4	3,5	4,2	4,5	5,8	6,1	6,3
6	-	36,6	-	31,6	-	26,6	-	21,0	-	18,1	-	15,9
0	340	270	290	210	310	550	410	310	220	230	270	300
3	66,5	69,8	71,5	73,4	75,0	77,6	80,6	82,3	83,7	84,8	85,7	86,6

-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

322311

27



1 La producción total de silanos en esta prueba fué de 476 g.

Los resultados se ilustran en las figuras 6, 7 y 8. Estos resultados mostraron que el efecto de calentar la ma
5 sa de contacto más fuertemente durante su preparación fué el alcanzar la alta selectividad más pronto con un máximo de cerca de 94 %.

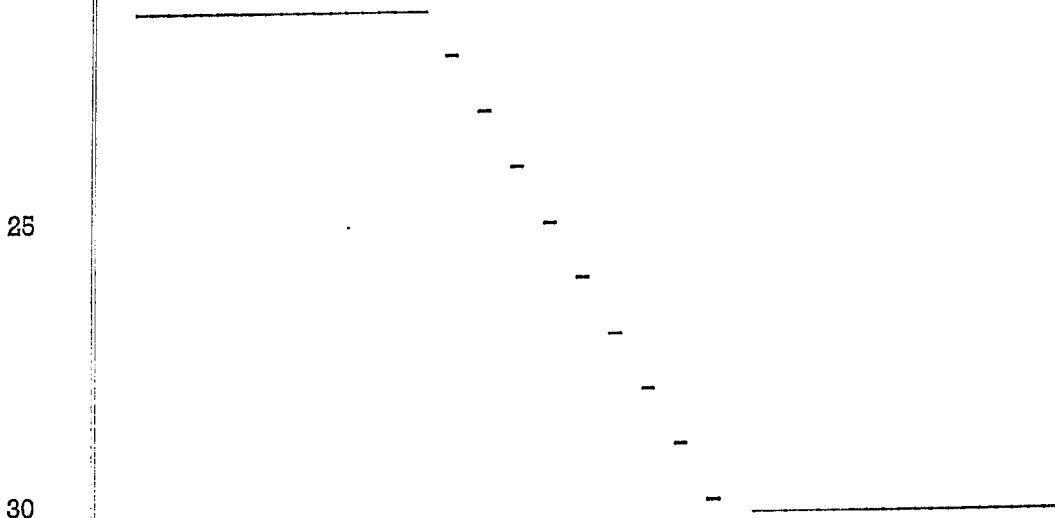
Fué también notable en este ejemplo que se mante--
nía una buena selectividad pese al alto grado de consumo -
10 de la capa o sedimento.

Ejemplo 4

La masa de contacto se componía de 120 g de sili--
cio, 12 g de cloruro cuproso y 8 g de cloruro de cadmio -
(90,4 % Si, 5,9 % Cu y 3,7 % Cd). La razón en peso cadmio :
15 cobre fué de 16 : 25.

Se preparó la masa de contacto calentando durante 1,3 horas a 350°C, y durante 0,8 horas a 400/420°C, en--
friando a continuación a la temperatura ambiente y hacién
dola reaccionar 18 horas después con CH₃Cl.

20 Los resultados quedan expuestos en la Tabla IV.



322311

18 Jan

2



1965

TABLA IV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Periodo de prueba															
Horas después de la iniciación	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	11,8
Temperatura °C	332	328	330	330	330	330	332	332	331	331	331	340	350	351	350
Producción S. silanos/h.	2,24	7,62	8,48	7,70	7,24	6,98	7,27	7,00	5,95	6,79	6,04	1,79	9,88	9,36	9,95
Composición R ₂ Si ₂ % en peso	54,8	58,9	61,1	59,9	60,0	61,8	61,4	62,5	67,0	62,9	61,9	-	59,2	58,4	60,0
Cantidad de Si en el sedimento (g)	118,4	-	117,0	-	115,3	-	113,3	-	110,4	-	107,6	-	105,5	-	101,3
Grado de conversión S. CH ₃ Cl/kg. Si.h.	17	57	64	58	55	54	57	55	47	55	56	17	83	80	86
Conversión Si, %	0,1	0,6	1,3	2,0	2,7	3,4	4,4	5,7	6,8	8,0	9,2	10,0	11,0	12,7	14,5

20

25

30

322311

1

TABLA IV

Período de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5 Horas después de la iniciación	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,
Temperatura °C	332	328	330	330	330	330	332	332	331	33
Producción g. silanos/h.	2,24	7,62	8,48	7,70	7,24	6,98	7,27	7,00	5,95	6,7
10 Composición R ₂ SiX ₂ % en peso	54,8	58,9	61,1	59,9	60,0	61,8	61,4	62,5	67,0	62,
Cantidad de Si en el sedimento (g)	118,4	-	117,0	-	115,3	-	113,3	-	110,4	-
15 Grado de conversión g. CH ₃ Cl/kg. Si.h.	17	57	64	58	55	54	57	55	47	5
Conversión Si, %	0,1	0,6	1,3	2,0	2,7	3,4	4,4	5,7	6,8	8,

20

25

30

18 Bui



1966

TABLA IV

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	11,8
330	330	330	332	332	331	331	331	340	350	351	350
7,70	7,24	6,98	7,27	7,00	5,95	6,79	6,04	1,79	9,88	9,36	9,95
59,9	60,0	61,8	61,4	62,5	67,0	62,9	61,9	-	59,2	58,4	60,0
-	115,3	-	113,3	-	110,4	-	107,6	-	105,5	-	101,3
58	55	54	57	55	47	55	56	17	83	80	86
2,0	2,7	3,4	4,4	5,7	6,8	8,0	9,2	10,0	11,0	12,7	14,5

-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

322311

27



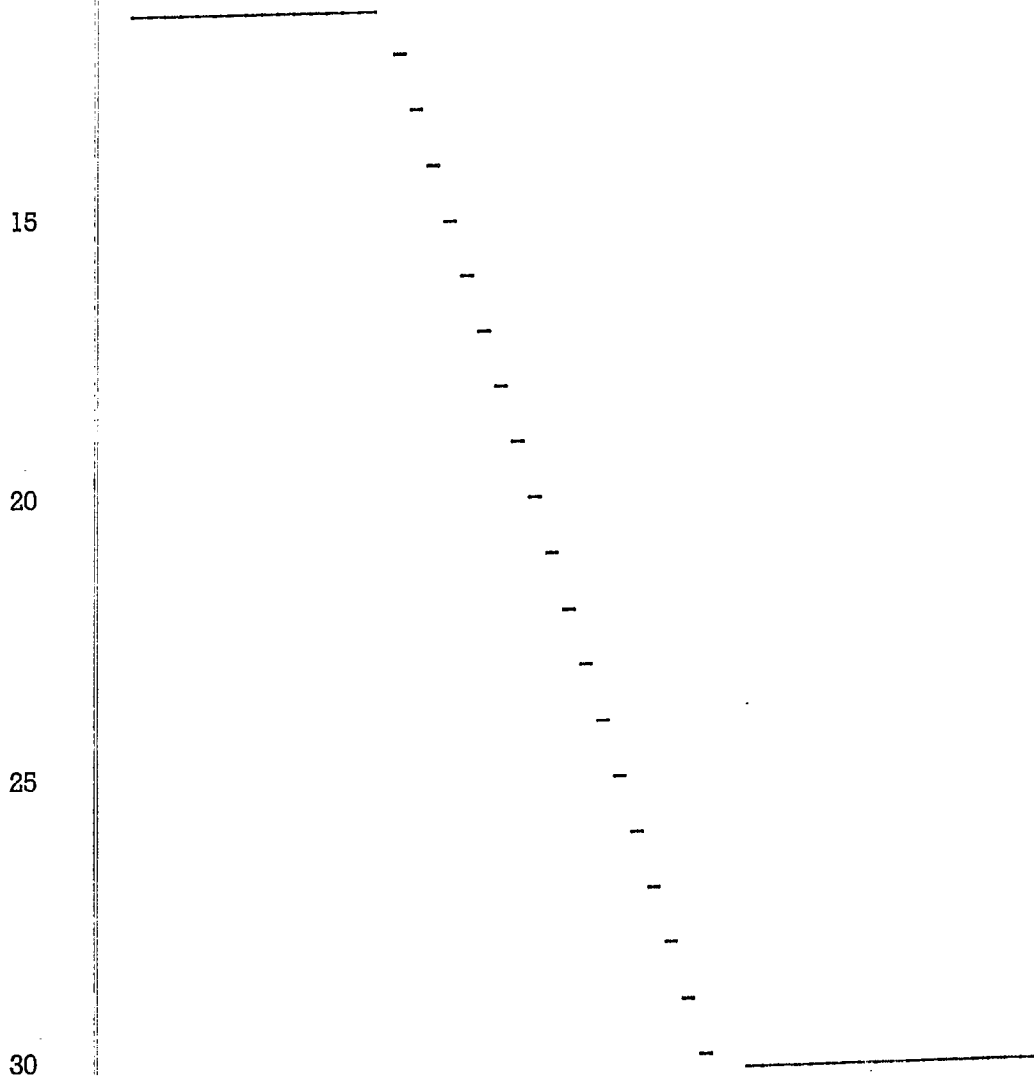
1 Se han representado estos resultados en las figuras
9 y 10.

Ejemplo 5

5 La masa de contacto se compone de 120 g de silicio,
12 g de cloruro cuproso y 3 g de cloruro de cadmio (92,6 %
Si, 6,0 % Cu y 1,4 % Cd). La proporción en peso de cadmio :
cobre era de 23,9 : 100.

La masa de contacto se preparó calentando durante
2,5 horas a 355°C, y durante 11,3 horas a 385°C.

10 Los resultados se exponen en la Tabla V.



322311

TABLA V

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Periodo de prueba	0,9	1,3	2,0	2,6	3,2	3,9	4,7	5,6	6,5	7,5	8,5
Horas después de la iniciación	320	332	329	331	332	333	334	335	336	335	335
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	9,2	15,3	15,0	15,4	16,2	18,9	19,7	19,7	19,6	17,6	18,7
Producción g. s.l. lanos/h.	67,7	81,3	86,0	87,7	89,8	90,1	90,5	90,1	92,9	91,8	92,3
Composición $\text{R}_2\text{Si X}_2$ % en peso	0,7	2,1	3,5	5,0	6,6	8,9	11,6	14,7	17,9	21,1	24,3
Conversión Si, \%											

TABLA V (continuación)

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Periodo de prueba	10,5	11,5	12,7	13,9	15,0	16,2	17,6	18,9	20,3	21,8	23,3
Horas después de la iniciación	336	335	335	335	340	345	338	339	342	344	343
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	18,2	17,2	16,2	14,6	17,2	22,4	12,2	11,6	14,2	13,8	13,3
Producción g. s.l. lanos/h.	89,0	93,0	89,1	88,4	89,2	89,5	86,4	86,7	87,8	89,0	89,1
Composición $\text{R}_2\text{Si X}_2$ % en peso	31,0	34,2	37,5	40,9	44,2	48,5	52,6	55,4	58,6	62,3	66,0
Conversión Si, \%											



322311

1

TABLA V

	Periodo de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8
5	Horas después de la iniciación	0,9	1,3	2,0	2,6	3,2	3,9	4,7	5
	Temperatura °C	320	332	329	331	332	333	334	33
	Producción g. sílanos/h.	9,2	15,3	15,0	15,4	16,2	18,9	19,7	19
	Composición R_2SiX_2 % en peso	67,7	81,3	86,0	87,7	89,8	90,1	90,5	90
10	Conversión Si, %	0,7	2,1	3,5	5,0	6,6	8,9	11,6	14

TABLA V (continuación)

	Periodo de prueba	13	14	15	16	17	18	19	20
15	Horas después de la iniciación	10,5	11,5	12,7	13,9	15,0	16,2	17,6	18
	Temperatura °C	336	335	335	335	340	345	338	3
	Producción g. sílanos/h.	18,2	17,2	16,2	14,6	17,2	22,4	12,2	11
	Composición R_2SiX_2 % en peso	89,0	93,0	89,1	88,4	89,2	89,5	86,4	86
20	Conversión Si, %	31,0	34,2	37,5	40,9	44,2	48,5	52,6	55

25

30

20 Ba



TABLA V

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,0	2,6	3,2	3,9	4,7	5,6	6,5	7,5	8,5	9,5
329	331	332	333	334	335	336	335	335	336
15,0	15,4	16,2	18,9	19,7	19,7	19,6	17,6	18,7	18,5
86,0	87,7	89,8	90,1	90,5	90,1	92,9	91,8	92,3	93,1
3,5	5,0	6,6	8,9	11,6	14,7	17,9	21,1	24,3	27,6

TABLA V (continuación)

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
12,7	13,9	15,0	16,2	17,6	18,9	20,3	21,8	23,3	25,4
335	335	340	345	338	339	342	344	343	341
16,2	14,6	17,2	22,4	12,2	11,6	14,2	13,8	13,3	7,2
89,1	88,4	89,2	89,5	86,4	86,7	87,8	89,0	89,1	83,4
37,5	40,9	44,2	48,5	52,6	55,4	58,6	62,3	66,0	69,3

-

-

-

-

-

-

-

-

-

322311

27



1 En este experimento, quedó en la capa una cantidad
de 34,8 g de silicio a una conversión de Si de 70,7 %. El
rendimiento total de silano fué de 386 g.

5 Se ilustran los resultados en la figura 11. Resal-
tó en este experimento el hecho de que, debido a la estabi-
lización de la masa de contacto a un grado de conversión -
de solo 6,6 % Si, se alcanzó una selectividad de 90 %. Al
final del ensayo, la razón cadmio : cobre era de 7 : 100,
mientras que en el caso del Ejemplo 2, la razón era de 6,3
10 : 100.

El descenso en el contenido de cadmio de la masa de
contacto durante las pruebas fué debido a la abrasión entre
las partículas de la masa de contacto, según demostró el -
análisis del polvo formado por la fluidización.

15 Al principio de cada prueba, se formó mucho R_3SiX .
Esto puede indicar un exceso de cadmio en la masa de con-
tacto que reacciona con CH_3Cl , lo que hace desarrollarse -
 $CdCl_2$ y R_3SiX .

20 Para la reacción en las pruebas de los Ejemplos 1
a 5, se hicieron pasar por el reactor aproximadamente 90 g
de CH_3Cl/h .

25 Con el fin de ilustrar el efecto del cadmio más -
claramente, se hace una comparación con un ejemplo sin cad-
mio. Esta masa de contacto contenía aproximadamente un 90%
de silicio, 10% de cobre, 0,1% de zinc y 0,05% de aluminio.
(Tabla VI y Ejemplo 3).

30 Los resultados dados en la Tabla VI y figura 12 -
muestran que el rendimiento global en el caso del proceso
sin cadmio fué de aproximadamente una conversión de un 58 %
de silicio en R_2SiX_2 . En el caso del proceso sin cadmio, el



322311

1 rendimiento global fué de aproximadamente una conversión -
del 83 % de silicio en R_2SiX_2 .

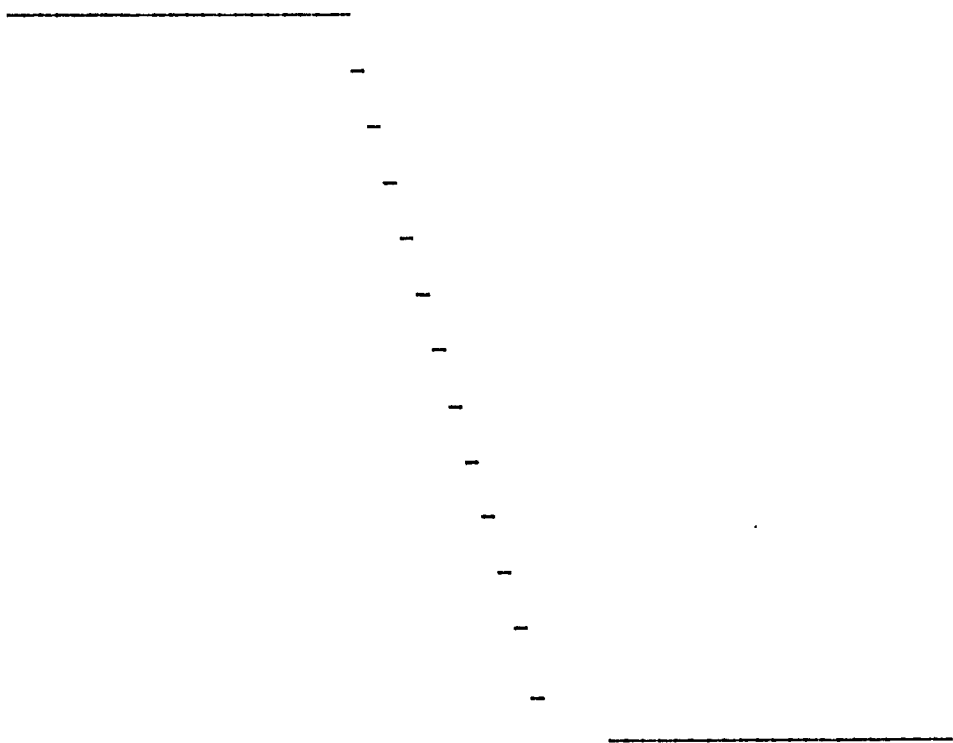
5 En el caso del ejemplo con cadmio (Ejemplo 3) ter-
minó la reacción cuando se llegó a una conversión total de
silicio en silanos de 87%. En ese momento, el grado de con-
versión (r) era todavía de 300 g CH_3Cl/kg Si.h. Se estima
que puede llegarse a una conversión total de silicio en si-
lanos de por lo menos 95 % antes de que el grado de conver-
sión llegara a ser menor de 20 g CH_3Cl/kg Si.h., grado de -
10 conversión que no sería ya de importancia práctica. La can-
tidad de R_2SiX_2 obtenida entonces, estimada por extrapola-
ción gráfica (véase fig. 12) sería de aproximadamente 83%.

15 Comparando el Ejemplo 3 con el Ejemplo 5 (Tabla VI)
resulta evidente que la estabilización por calentamiento de
la masa de contacto conduce a una mayor formación selectiva
de $R_2Si X_2$ especialmente en la primera fase del proceso.

20

25

30



322311

- 23-

23 Pu



TABLA VI

Conversión Si %	Ejemplo sin Cd		Ejemplo 2		Ejemplo 3			
	r (32700)	%P ₂ SiX ₂	r	t0C	% P ₂ SiX ₂	r	t0C	% P ₂ SiX ₂
10	90	89	130	334	78	150	333	90
20	100	88	190	335	83	170	335	92
30	110	87	270	336	91	180	336	89
40	110	86	320	335	91	200	335	88
50	80	82	280	332	93	320	345	90
60	40	75	290	331	93	250	342	88
70	reacción		270	328	94	200	341	83
80	detención		410	340	91			
87			300	342	86			

20

25

30

322311

1

TABLA VI

		<u>Ejemplo sin Cd</u>		<u>Ejemplo 3</u>		
5	<u>Conversión Si</u> <u>%</u>	<u>r (327°C)</u>	<u>%R₂SiX₂</u>	<u>r</u>	<u>t°C</u>	<u>% R₂SiX₂</u>
	10	90	89	130	334	78
	20	100	88	190	335	83
	30	110	87	270	336	91
10	40	110	86	320	335	91
	50	80	82	280	332	93
	60	40	75	290	331	93
	70	reacción		270	328	94
	80	detención		410	340	91
15	87			300	342	86

20

25

30

23 Bu



TABLA VI

<u>o sin Cd</u>		<u>Ejemplo 3</u>			<u>Ejemplo 5</u>		
<u>1</u>	<u>%R₂SiX₂</u>	<u>r</u>	<u>t₀C</u>	<u>% R₂SiX₂</u>	<u>r</u>	<u>t₀C</u>	<u>% R₂SiX₂</u>
	89	130	334	78	150	333	90
	88	190	335	83	170	335	92
	87	270	336	91	180	336	89
	86	320	335	91	200	335	88
	82	280	332	93	320	345	90
	75	290	331	93	250	342	88
		270	328	94	200	341	83
1		410	340	91			
		300	342	86			

300741

322311

27



1

Ejemplo 6

La masa de contacto se componía de 60 g de silicio, 5,6 g de cloruro cuproso y 0,62 g de cloruro de cadmio - (93,7 % Si, 5,66 % Cu y 0,60 % Cd). La proporción en peso cadmio : cobre era de 10,6 : 100.

5

Se preparó la masa de contacto y se estabilizó mediante calentamiento durante 2,5 horas a 350°C y 16 horas a 145°C.

10

Se llevó a cabo el proceso haciendo pasar 36 g de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{h}$ por la masa de contacto en capa fija.

15

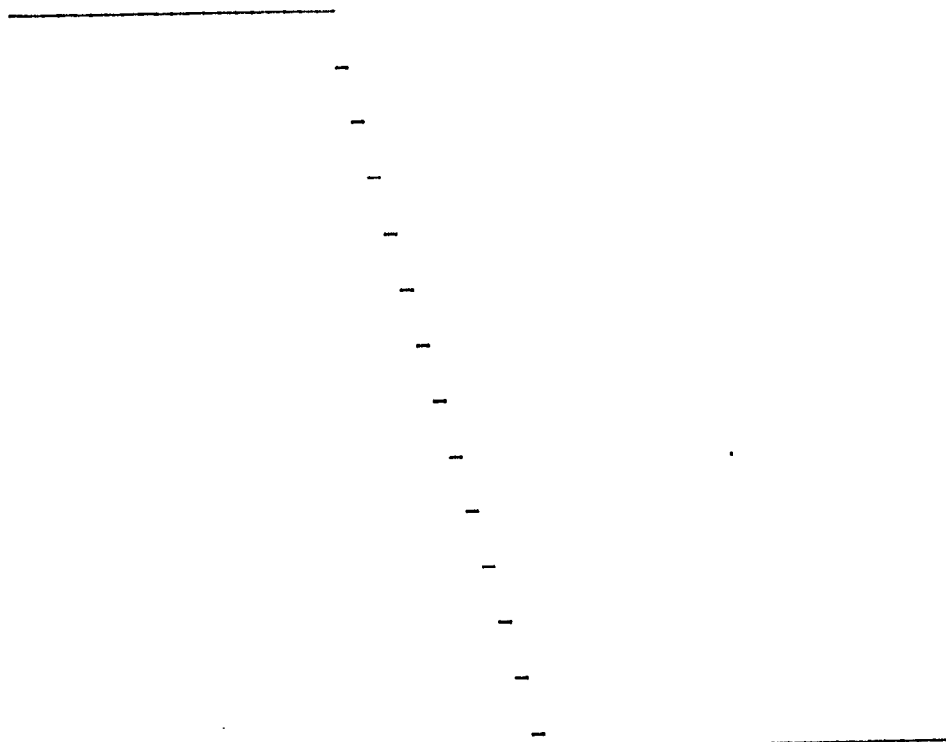
En este experimento se habían fundido previamente el cloruro cuproso y el cloruro de cadmio en la proporción deseada a 450°C, en una atmósfera de cloruro de hidrógeno.- Después de enfriar, se pulverizó la masa y finalmente se hizo pasar por un tamiz de calibre 75 μ .

Los resultados quedan expuestos en la Tabla VII.

20

25

30



322311

25 124

27



7 FEB 1966

TABLA VII

Periodo de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Horas después iniciación	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,7	9,7	10,7	11,7	12,5
Temperatura °C	304	303	311	309	306	296	302	300	313	300	290	290	310
Producción E silanos/h.	5,7	7,7	9,2	7,7	9,4	4,5	5,4	7,0	17,5	6,2	4,8	5,2	12,1
Composición R ₂ Si X ₂ % en peso	70,9	77,5	82,1	86,7	86,1	89,3	91,1	90,5	72,1	84,1	90,6	89,2	82,2
Conversión Si %	1,0	3,5	6,6	9,6	12,8	15,3	17,1	19,9	22,0	25,4	27,5	29,3	32,1

1

5

10

15

20

25

30

25 124

27



27 FEB 1966

TABLA VII

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,7	9,7	10,7	11,7	12,5
311	309	306	296	302	300	313	300	290	290	310
9,2	7,7	9,4	4,5	5,4	7,0	17,5	6,2	4,8	5,2	12,1
82,1	86,7	86,1	89,3	91,1	90,5	72,1	84,1	90,6	89,2	82,2
6,6	9,6	12,8	15,3	17,1	19,9	22,0	25,4	27,5	29,3	32,1

-
-
-
-
-
-



322311

1

Ejemplo 7

Consistía la masa de contacto en 60 g de silicio, 10 g de cloruro cuproso y 3 g de cloruro de cadmio (87,8 % Si, 9,5 % Cu y 2,7 % Cd). La razón en peso cadmio : cobre era de 28,4 : 100.

5

Se preparó la masa de contacto por calentamiento a 350-420°C durante 2,0 horas. Se llevó a cabo el experimento en una capa fija a 435-445°C, haciendo pasar cloruro de fenilo gaseoso por la masa de contacto con ayuda de nitrógeno.

10

Durante un periodo de 31 horas, se hicieron pasar a su través 20 g de cloruro de fenilo/h. Más de un 20 % del cloruro de fenilo se convirtió en feniltriclorosilano, bifenil- y difenildiclorosilano. La composición del producto según aparece por cromatografía gas/líquido era: 78% de difenildiclorosilano, 17% de feniltriclorosilano y 5% de bifenilo. La proporción en peso de RSiCl_3 : R_2SiCl_2 era, por consiguiente, de 22 : 100.

15

(En un experimento similar bajo análogas condiciones sin cadmio, la conversión fué muy baja (< 10 %), siendo la proporción en peso de RSiCl_3 : R_2SiCl_2 de > 1 : 1).

20

Haremos constar que sorprende asimismo el hecho de que el efecto acelerador es propio del cinc, de los halogenuros de cinc, mezclas de cinc y halogenuros de cinc y mezclas de halogenuros de cinc, ya que otros metales y compuestos metálicos, por ejemplo el cobalto, el níquel, el cadmio, el estaño, el cloruro de aluminio o también el óxido de cinc producen escaso efecto o, por lo demás, una disminución del rendimiento de dialquilhalogenosilanos.

25

30

En resumen, la Patente de Invención que se solici-



322311

27 E

1 ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Procedimiento para la preparación de órganohalo
genosilanos mediante la reacción de un órgano-haluro a de-
vadas temperaturas con una masa de contacto contentiva de
silicio y un catalizador metálico, caracterizado por el he-
cho de utilizarse una masa de contacto en la que existe in-
corporada una cantidad de cadmio.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por el hecho de que el órgano-haluro reaccionado
comprende metilcloruro.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la rei-
vindicación 2, caracterizado por el hecho de que el órgano-
haluro reaccionado comprende fenilcloruro.

15 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó
3, caracterizado por el hecho de que la masa de contacto -
contiene silicio, cobre y cadmio dentro de la razón en peso
Cu : Si entre 1 : 150 y 9 : 11 y Cd : Cu entre 1 : 100 y 3
: 5.

20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó
3, caracterizado por el hecho de que la masa de contacto -
contiene silicio, cobre y cadmio dentro de las razones en -
peso Cu : Si entre 1 : 100 y 1 : 10 y Cd : Cu entre 6 : 100
y 3 : 8.

25 6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5,
caracterizado por el hecho de que la masa de contacto se -
prepara añadiendo al silicio una mezcla fundida en polvo -
de haluro cuproso y de haluro de cadmio, seguido de un tra-
tamiento térmico.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, carac-

322311



1 terizado por el hecho de que los haluros utilizados son -
cloruro cuproso y cloruro de cadmio.

5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, caracterizado por el hecho de que an
tes de la reacción con el órgano-haluro, se estabiliza la
masa de contacto mediante calentamiento de la misma a una
temperatura elevada durante un periodo prolongado.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, carac-
terizado por el hecho de que la masa de contacto se estabi-
liza mediante calentamiento de la misma a una temperatura
de entre 250 y 450°C durante 2 a 40 horas.

15 10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9,
caracterizado por el hecho de estabilizarse la masa de con-
tacto por calentamiento de la misma a una temperatura entre
320 y 400°C durante 2 a 10 horas.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la
reacción se lleva a efecto a temperaturas de entre 150 y
600°C.

20 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se
hace reaccionar un alquilhaluro con la masa de contacto a
temperaturas situadas entre 150 y 480°C, de preferencia en
tre 240 y 380°C.

25 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 - 11, caracterizado por el hecho de que se hace
reaccionar un arilhaluro con la masa de contacto a una tem-
peratura de entre 250 y 600°C, de preferencia entre 330 y
500°C.

30 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindi

322311

27



1 caciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el
proceso se lleva a efecto bajo una presión de 0,1 a 20 kg/
cm².

5 15. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ORGANOHALOGENOSILA--
NOS".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-
ginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 27 de Enero de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

(Fdo. Juan Pedraza)

15

20

25

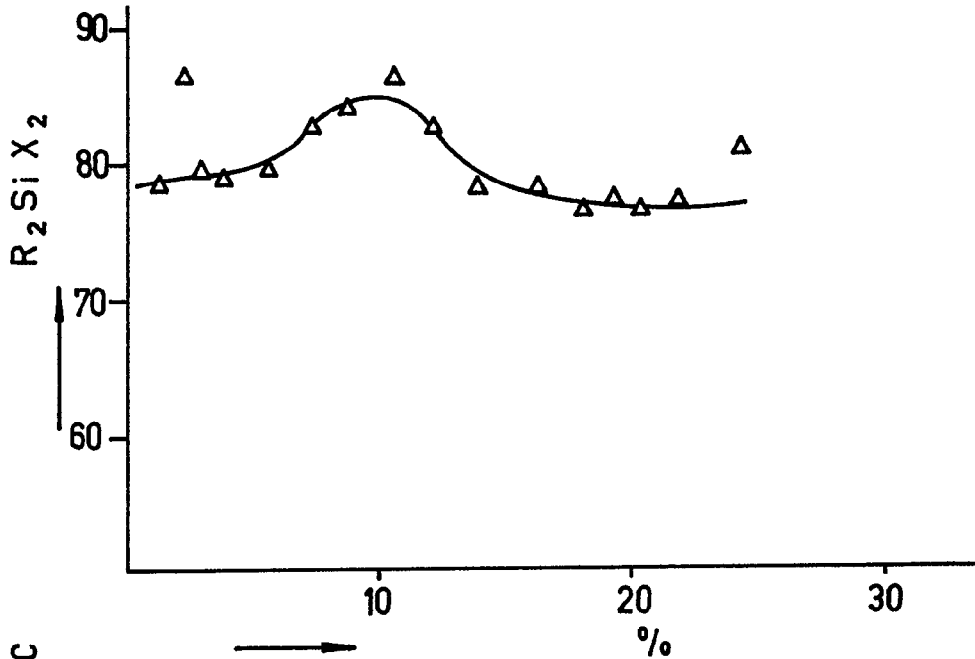
30

322311



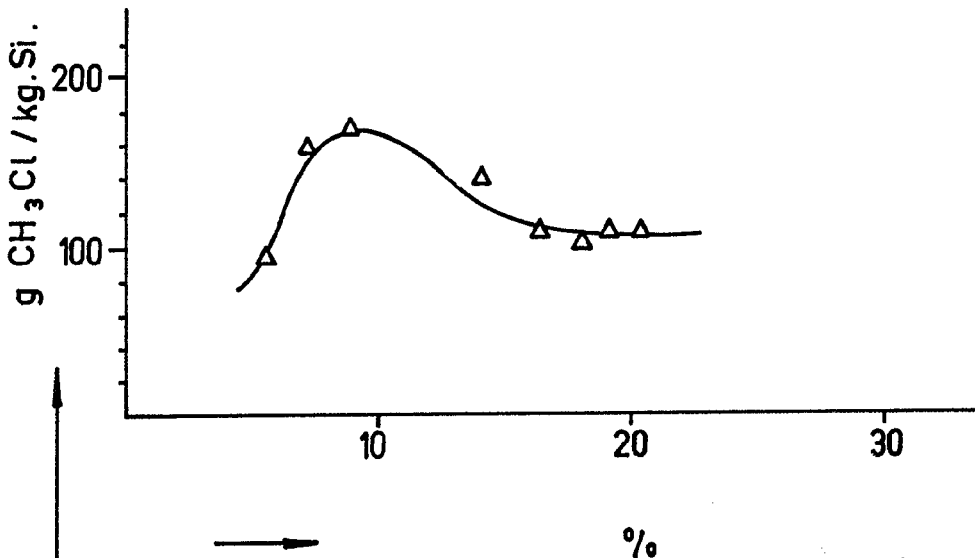
27

FIG. 1



330°C

FIG. 2



ESCALA VARIABLE

MADRID, 27 DE Enero DE 1966

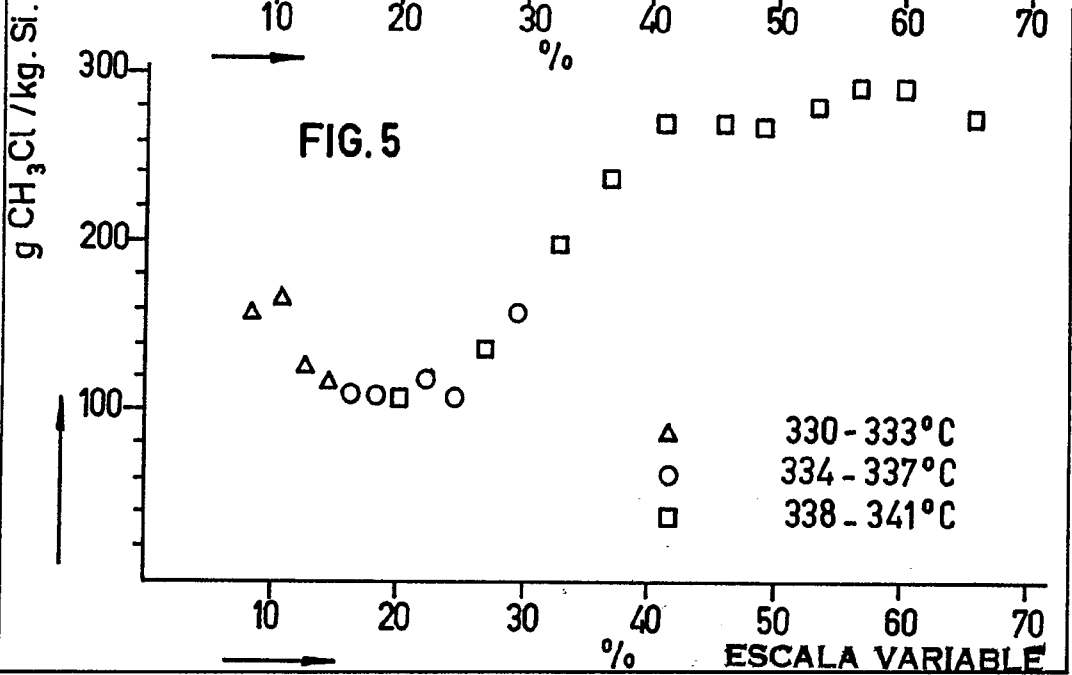
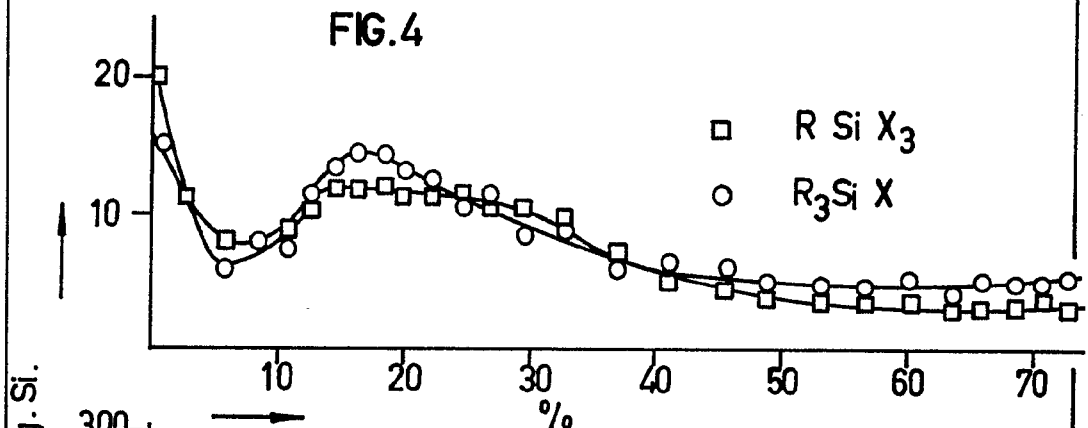
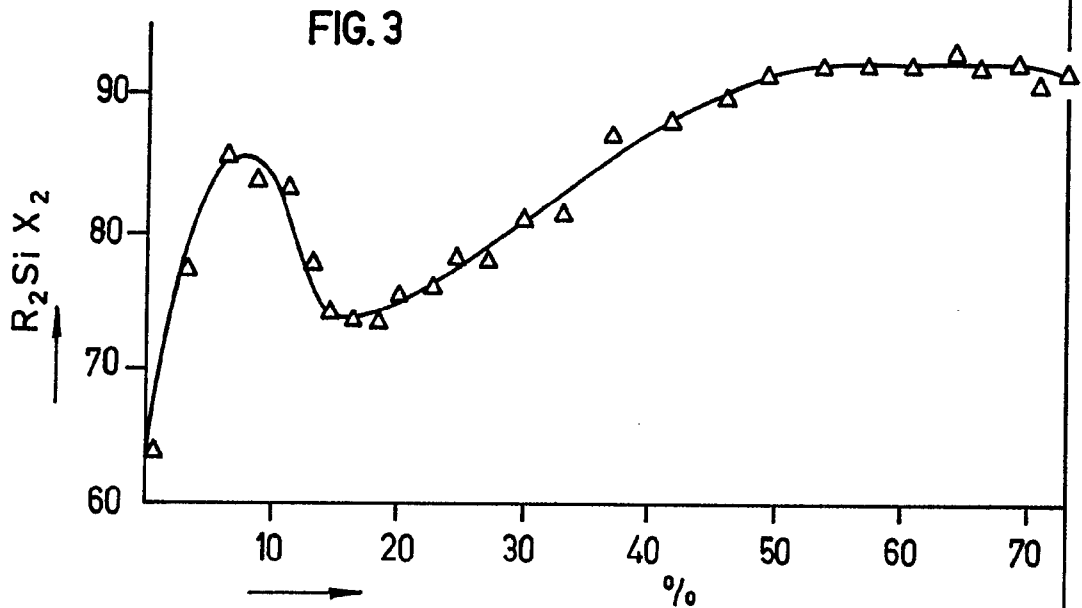
BERNARDO UNGRÍA

P. E.

(Fdo. Juan Pedraza)

322211

27



MADRID, 27 DE Enero DE 1966

BERNARDO UNGRÍA

P. P.

(Edo. Juan Peñaza)



FIG. 6

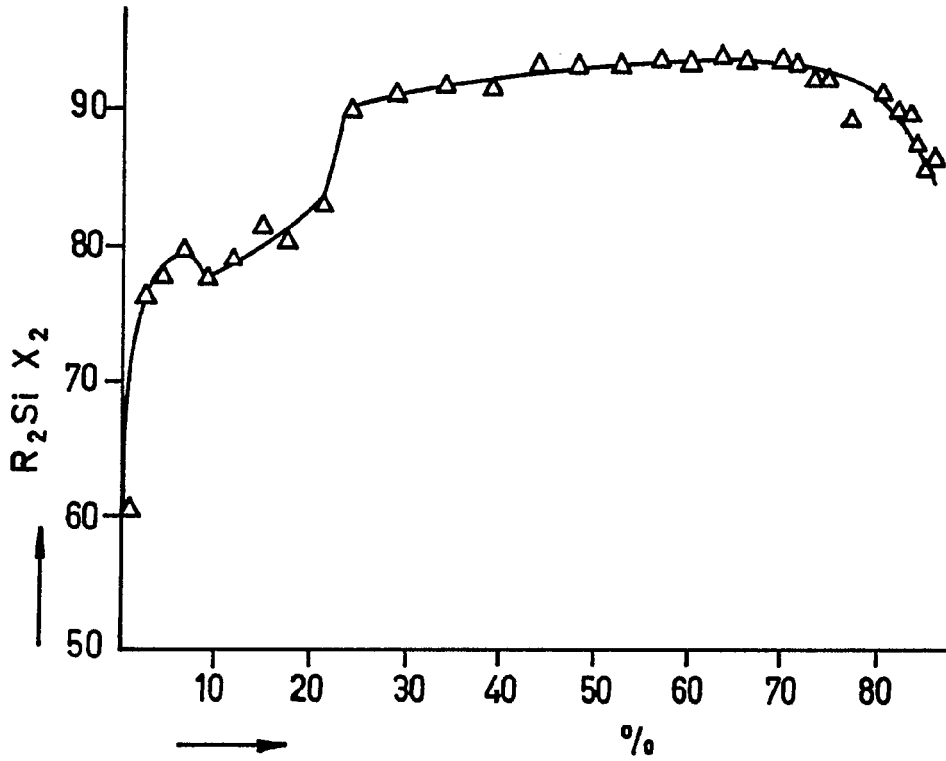
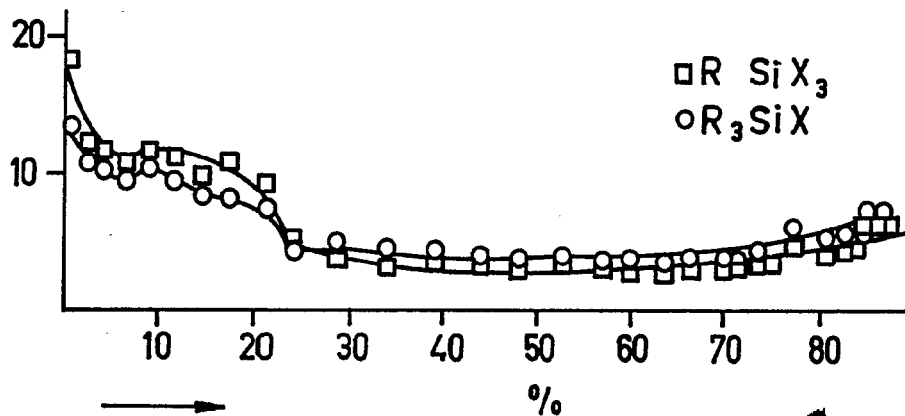


FIG. 7



ESCALA VARIABLE
MADRID, 27 DE Enero DE 19 66
BERNARDO UNGRIA
P. P.

(Fdo. Juan Peñaza)



27

FIG. 8

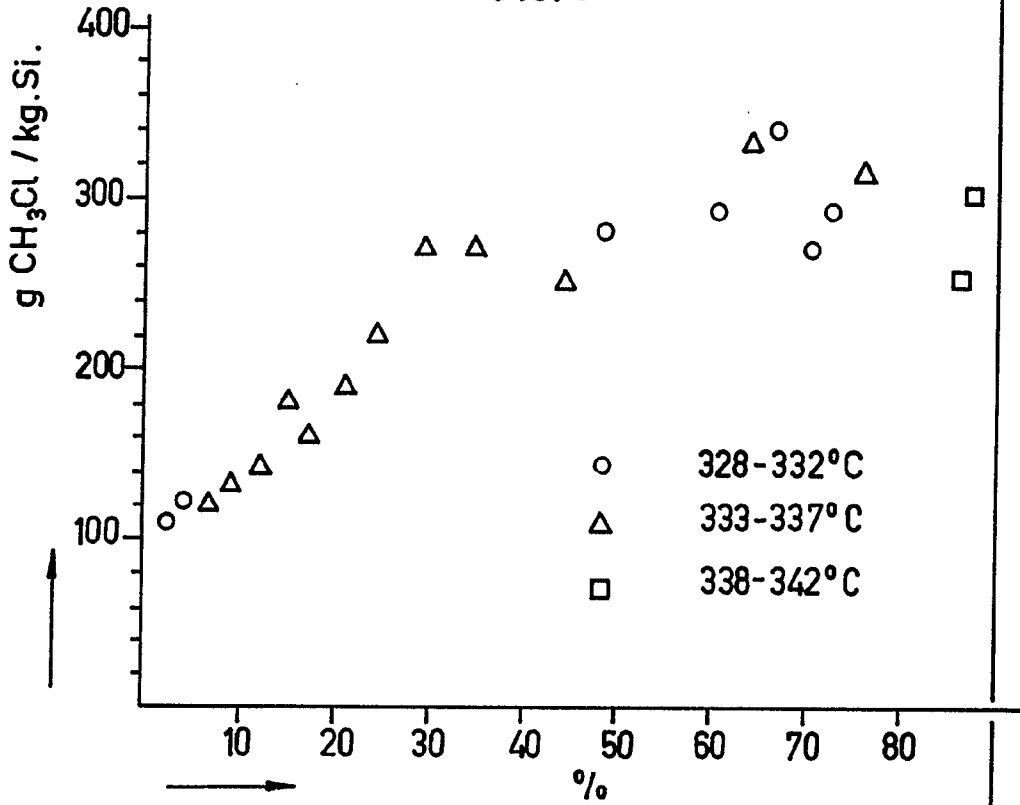
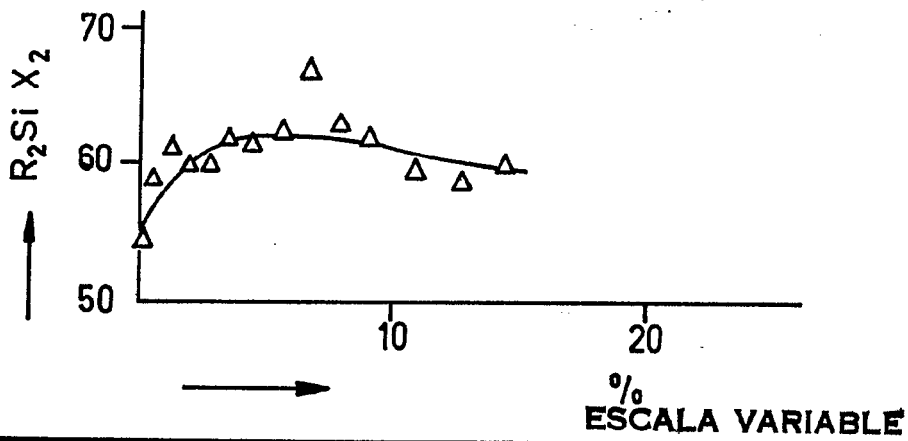


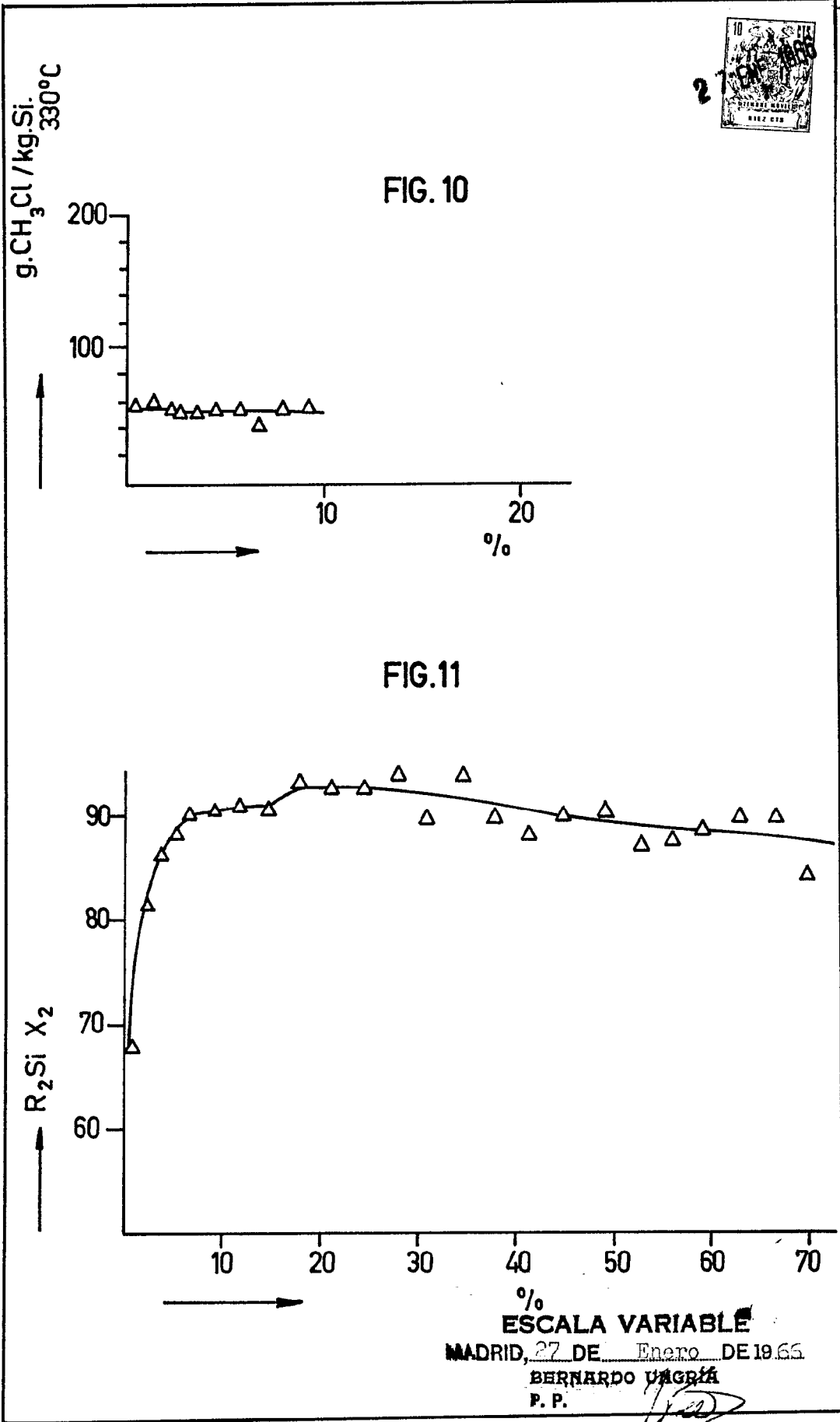
FIG. 9



MADRID, 27 DE Enero DE 1955

BERNARDO UNGRICH
P. P.

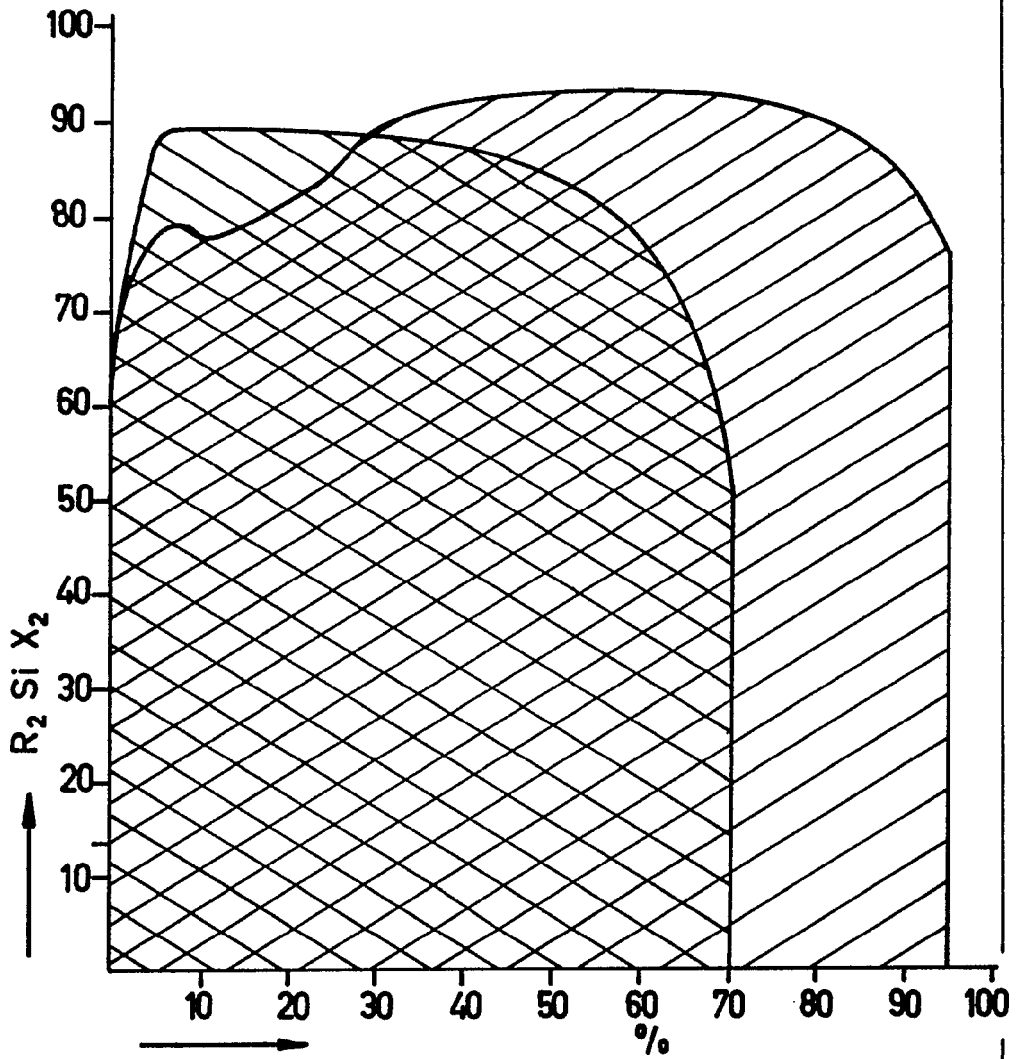
(Edo. Juan Pedraza)



(Fdo. Juan Pedraza)



FIG. 12



/// Cd
/// Cd

ESCALA VARIABLE
MADRID, 27 DE Enero DE 1966
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

(Eco. Juan Pedraza)