

002520

15 ENE. 1969

P.- 40.138

IX/Pat. ABt

hp9991

Memoria descriptiva



15 ENE.

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Prinzregentenstr. 22, Munich, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE VINILSILANOS"  
(Clase Internacional C07f)

13.1.69

-1-



Es conocido que silanos que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio, pueden ser hechos reaccionar con halogenuros de vinilo a temperaturas por encima de 500°C, con separación de halogenuro de hidrógeno para formar vinilsilanos. El lujo de dispositivos para esta reacción es ventajosamente pequeño. En efecto, es suficiente hacer pasar los participantes en la reacción a través de un tubo calentado hasta la temperatura de reacción, o a través de otro recipiente de reacción. Cuando se realiza la reacción antes indicada según los modos de trabajo hasta ahora conocidos en mayor escala, se muestra sin embargo que en este caso se forma negro de humo en grado considerable. Este negro de humo tiene la particularidad de disminuir el rendimiento de vinilsilanos por catálisis de reacciones secundarias indeseables, entre ellas la formación de negro de humo adicional. Además, obstruye relativamente pronto el dispositivo, con lo cual éste debe ser parado.

En el procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de vinilsilanos por reacción de silanos, que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio, con halogenuros de vinilo a temperaturas por encima de 500°C se puede observar por el contrario solo una muy pequeña formación de negro de humo, por lo cual la reacción puede ser realizada sin interrupción durante más largo tiempo que hasta ahora y se reduce considerablemente el coste de la eliminación de negro de humo desde el dispositivo utilizado en la reacción. Además, con el procedimiento de acuerdo con el invento se alcanza un rendimiento de vinilsilanos mayor que hasta ahora.



El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de vinilsilanos por reacción de silanos, que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio, con halogenuros de vinilo a temperaturas por encima de 500°C, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de 0,05 a 10% en peso, referido al peso de los halogenuros de vinilo, de compuestos gaseosos a la correspondiente temperatura de reacción y diferentes de los halogenuros de vinilo utilizados en cada caso, constituidos por átomos de carbono, de halógeno y eventualmente de hidrógeno. Los compuestos empleados de acuerdo con el invento adicionalmente a los halogenuros de vinilo empleados en cada caso, diferentes de estos halogenuros de vinilo, gaseosos a la correspondiente temperatura de reacción, y constituidos por átomos de carbono, de halógeno y eventualmente de hidrógeno, son designados en lo que sigue, por razones de simplicidad, frecuentemente como "compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso". Estos compuestos halogenados pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos a la temperatura ambiente. Solamente es decisivo que sean gaseosos a la temperatura que reina en cada caso durante la reacción de los halogenuros de vinilo con los silanos que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio. Cuando contienen dobles enlaces alifáticos, deberán estar unidos en total al menos dos átomos de halógeno a los dos átomos de carbono, de los que parten estos dobles enlaces. Como átomos de halógeno en los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso se prefieren cloro, bromo y/o yodo. A causa de su fácil disponibilidad



es especialmente preferido el cloro.

Los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso pueden contener por molécula un átomo de halógeno o más átomos de halógeno, iguales o distintos, y pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos preferidos de los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso, son cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, bromuro de etilo, 1,1,1- y 1,1,2-tricloroetano, percloroetano, percloroetileno, tricloroetileno, cloruro de ciclopropilo, clorobenceno y los diferentes bromonaftalenos. Entre estos compuestos, a su vez, se prefieren especialmente el tricloroetileno y el cloruro de metileno a causa de su disponibilidad especialmente fácil y porque con ellos se logran excelentes resultados. Los excelentes resultados que se logran en la utilización de tricloroetileno de acuerdo con el invento, incluso a temperaturas superiores a 550°C, son muy especialmente sorprendentes, ya que por ejemplo a partir de la memoria de patente alemana 936.445 es conocido que en la reacción de tricloroetileno con silanos, que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio, a temperaturas por encima de 550°C tiene lugar una descomposición pirolítica de la mezcla de reacción, mediante la cual se obstruye el tubo de reacción en el espacio de aproximadamente 2 horas.

Otros ejemplos de los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso, son tetracloruro de carbono, cloruro de etilo, 1,1- y 1,2-dicloroetano, 1,1,1,2- y 1,1,2,2-tetra-

M 5 EN



5 cloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1,1- y 1,2-  
dicloroetileno, 1- y 2-cloropropano, 1,2-dicloropropano,  
cloruro de isobutilo, 1,5-dicloropentano, cloruro de ben-  
cilo y orto-, meta- y para-diclorobenceno. Se pueden uti-  
lizar mezclas de los compuestos halogenados orgánicos di-  
ferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada  
caso.

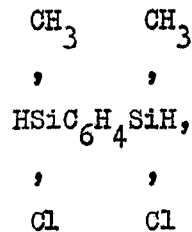
10 Preferiblemente, se emplean los compuestos ha-  
logenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vini-  
lo empleados en cada caso, en cantidades de 0,3 a 3% en  
peso, referido al peso de los halogenuros de vinilo.

15 En calidad de halogenuros de vinilo se pueden  
utilizar también en el procedimiento de acuerdo con el in-  
vento todos los halogenuros de vinilo que son apropiados  
para la reacción con silanos, que contienen átomos de hi-  
drógeno unidos con silicio, a temperaturas por encima de  
500°C, para formar vinilsilanos. Esto ocurre especialmen-  
te con el cloruro de vinilo, que también es preferido a  
causa de su fácil disponibilidad.

20 En calidad de silanos, que contienen átomos  
de hidrógeno unidos con silicio, se pueden utilizar tam-  
bién en el procedimiento de acuerdo con el invento todos  
los silanos que contienen átomos de hidrógeno unidos con  
silicio, que son apropiados para la reacción con halogenu-  
ros de vinilo a temperaturas por encima de 500°C para for-  
mar vinilsilanos. Se trata en este caso especialmente de  
25 silanos de la fórmula general  $R_n SiHX_{3-n}$ , en que R signifi-  
ca un radical alcohilo con 1 a 5 átomos de carbono, prefe-  
riblemente el radical metilo, o un radical fenilo, X sig-  
nifica cloro o bromo, preferiblemente cloro, y n es 0,1  
30



ó 2. Ejemplos de tales silanos son los de las fórmulas  
 $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiHCl}$  y  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ . No está excluida la utilización de silanos  
 5 que contienen entre 2 átomos de silicio un radical hidro-  
 carbonado, por ejemplo los de la fórmula



10 El procedimiento de acuerdo con el invento  
 puede realizarse en los mismos dispositivos, por ejemplo  
 un tubo, lleno eventualmente con cuerpos de relleno de  
 arcilla, a base de hierro, cuarzo o material cerámico, y  
 a las mismas temperaturas, especialmente de 550 a 650°C,  
 15 a presiones preferiblemente por debajo de 3 atmósferas,  
 especialmente la presión normal, y con los mismos tiempos  
 de calentamiento de los componentes de la reacción, espe-  
 cialmente durante 5 a 20 segundos, que en los procedimien-  
 tos hasta ahora conocidos para la preparación de vinilsila-  
 20 lanos por reacción de silanos, que contienen átomos de hi-  
 drógeno unidos con silicio, con halogenuros de vinilo a tem-  
 peraturas por encima de 500°C.

Los compuestos halogenados orgánicos diferen-  
 tes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso  
 25 pueden ser añadidos a los halogenuros de vinilo empleados  
 en cada caso y/o a los silanos, que contienen átomos de  
 hidrógeno unidos con silicio, antes de la introducción de  
 los componentes de la reacción en la zona de reacción. Es-  
 to puede tener lugar por ejemplo por simple mezclado del  
 30 halogenuro de vinilo presente en forma gaseosa con un com-



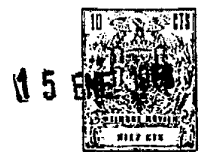
5 puesto halogenado orgánico diferente a este halogenuro de  
vinilo, cuando este último es gaseoso a la temperatura am-  
biente o, cuando este último es líquido o sólido a la tem-  
peratura ambiente, después de la evaporación o sublima-  
ción de este compuesto halogenado. Sin embargo, puede te-  
ner lugar también por ejemplo haciendo pasar el halogenu-  
ro de vinilo presente en forma gaseosa o el silano a tra-  
vés de un compuesto halogenado orgánico diferente del ha-  
logenuro de vinilo, cuando éste es líquido a la temperatu-  
10 ra que reina durante este paso, cargándose con este últi-  
mo la corriente de halogenuro de vinilo o la corriente de  
silano correspondientemente a la presión de vapor del  
otro compuesto halogenado orgánico. Se pueden evaporar  
también conjuntamente mezclas de halogenuro de vinilo lí-  
quido y/o de silano líquido y de compuesto halogenado or-  
15 gánico líquido diferente del halogenuro de vinilo.

Finalmente, los compuestos halogenados orgáni-  
cos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en  
cada caso pueden ser también introducidos en la zona de  
20 reacción parcial o completamente separados de los haloge-  
nuros de vinilo y de los silanos. Solamente es decisivo  
que en la zona de reacción todas las sustancias gaseosas  
a temperaturas por encima de 500°C, empleadas en el marco  
del procedimiento de acuerdo con el invento, estén distri-  
25 buídas homogéneamente.

Todos los procedimientos descritos en los si-  
guientes ejemplos se realizan a la presión normal.

#### Ejemplo 1

30 Se evapora una mezcla de 100 partes en peso  
de dimetilclorosilano y 2 partes en peso de tricloroetile



no ( = 3% en peso, referido al peso del cloruro de vinilo). La mezcla de vapores así obtenida es mezclada con una cantidad de cloruro de vinilo gaseoso equimolar con la cantidad del dimetilclorosilano, y es conducida a través de un tubo de hierro, desoxidado previamente mediante chorros de arena, de 900 mm de longitud y 45 mm de diámetro interior, con un caudal de 3 moles de dimetilclorosilano, y por lo tanto también de 3 moles de cloruro de vinilo por hora. El tubo es calentado en este caso, eléctricamente a 590°C.

El vapor que sale del tubo de reacción es condensado y se determina el rendimiento de dimetilvinilclorosilano por cromatografía gaseosa. Este es de 60% de la teoría, referido al silano que ha reaccionado. Después de un funcionamiento de 8 horas, el tubo es investigado en cuanto a formación de negro de humo. Contiene solamente una cantidad muy pequeña de negro de humo, que se ha depositado sobre las paredes en forma de una capa extraordinariamente delgada.

Como comparación, se repitió el modo de trabajo precedentemente descrito con la modificación de que no se utiliza conjuntamente tricloroetileno. El rendimiento es solamente de 8% de la teoría, referido al dimetilclorosilano que ha reaccionado, y después de 4 horas se debe interrumpir el ensayo, ya que el tubo está obstruido por negro de humo blando y floculento.

Ejemplo 2

Un tubo de acero al cromo-níquel inoxidable y resistente a las altas temperaturas, con una longitud de 900 mm y un diámetro interior de 45 mm, es calentado eléc-

M 5 ENE



5 tricamente a 560°C. A través del tubo mantenido a esta temperatura se hace pasar cada hora una mezcla en forma de vapor de 4 moles de metildiclorosileno, 4,5 moles de cloruro de vinilo y 0,05 moles (1,8% en peso, referido al peso del cloruro de vinilo) de bromuro de etilo.

10 El vapor que sale del tubo de reacción es condensado. El condensado obtenido de esta manera en el espacio de 10 horas en una cantidad de 4830 g, es destilado fraccionadamente. Se obtienen los siguientes silanos: 2100 g de metildiclorosilano; 180 g de metiltriclorosilano; 1680 g de metilvinildiclorosilano y 650 g de residuo.

15 Después de funcionamiento durante 10 horas se investiga el tubo en cuanto a formación de negro de humo. Contiene solo una cantidad muy pequeña de negro de humo que se ha depositado sobre las paredes en forma de una capa extraordinariamente delgada.

### Ejemplo 3

20 El modo de trabajo descrito en el Ejemplo 1 es repetido varias veces con la modificación de que en lugar de tricloroetileno se utiliza en cada caso, uno de los halocarbonos o hidrocarburos halogenados citados a continuación, en una cantidad de 2 partes en peso = 3% en peso referido al peso del cloruro de vinilo, por 100 partes en peso de dimetilclorosilano. Se obtienen los siguientes rendimientos de dimetilvinilclorosilano, referido al dimetilclorosilano que ha reaccionado: con percloroetileno: 64% de la teoría; con bromobenceno: 48% de la teoría; con cloroformo: 53% de la teoría; con yoduro de metilo: 25 67% de la teoría.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 16 de enero de 1968, Nº P16 68 855.4, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

R E I V I N D I C A C I O N E S

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

10

1.- Procedimiento para la preparación de vinilsilanos por reacción de silanos, que contienen átomos de hidrógeno unidos con silicio, con halogenuros de vinilo a temperaturas por encima de 500°C, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de 0,05 a 10% en peso, referido al peso de los halogenuros de vinilo, de compuestos gaseosos a la correspondiente temperatura de reacción y diferentes de los halogenuros de vinilo utilizados en cada caso, constituidos por átomos de carbono, de halógeno y eventualmente de hidrógeno.

15

13.1.69

15 ENE 1969

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso se utilizan en cantidades de 0,3 a 3% en peso, referido al peso de los halogenuros de vinilo.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los átomos de halógeno en los compuestos halogenados orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso, son átomos de cloro.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de compuesto o compuestos orgánicos diferentes de los halogenuros de vinilo empleados en cada caso, se utilizan tricloroetileno y/o cloruro de metileno.

5.-PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE VINIL SILANOS

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ENE. 1969

p.a.

Alfonso de Elizalde

13.1.69 TRR/-