

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	447918		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			14.5.76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.373
VI-Pat. Abt.
Dr. Ru/Ste.-307
(Wa 7437)

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 21 742.9		15.5.75		Rep.Fed.AL.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C ; C07F		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ORGANOSILOXANOS Y HALOGENUROS DE ALCOHILO"

71	SOLICITANTE (S)
	WACKER-CHEMIE GMBH

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Helmut Spörk, Dr. Rudolf Strasser, Dr. Rudolf Riedle, Wolfgang Jacques y Johann Waas

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

5 El invento concierne a una mejora en el procedimiento para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol, por conducción de organohalogenosilanos y alcanoles con 1 y/ó 2 átomos de carbono a través de al menos una capa a base de cuerpos de relleno.

10 De la DT-OS 2.148.669 (solicitante: Wacker-Chemie GmbH, publicada el 5 de abril de 1973) ya se conoce un procedimiento para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol por conducción de organohalogenosilanos y alcanoles a través de por lo menos una capa a base de cuerpos de relleno. En la publicación mencionada se citan como
15 alcoholes, entre otros, metanol y etanol, es decir alcanoles con 1 ó 2 átomos de carbono. Según la publicación mencionada, la o las capas de cuerpos de relleno pueden ser mantenidas, por ejemplo, a una temperatura en el margen de 60 a 150°C. De acuerdo con el modo de trabajo descrito en la publicación mencionada, la cantidad total de alcohol en exceso que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno es devuelta a la capa de cuerpos de relleno sólo después de
20 que hubo sido llevada por destilación hasta un contenido de agua de como máximo 10% en peso.

25 A diferencia del modo de trabajo descrito en la DT-OS 2.148.669 el procedimiento según el invento tiene especialmente las ventajas de que permite obtener rendimientos de espacio-tiempo considerablemente mayores de que pro-

porciona organopolisiloxanos libres de grupos alcoxi unidas con Si y halogenuros de alcohol con proporciones menores de dialcoholéteres, y de que se suprime el gasto para la destilación de más de solamente una parte de la cantidad total de alcohol en exceso que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno, antes de ser devuelto a la o las capas de cuerpos de relleno.

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol por conducción de organohalogenosilanos y alcanoles con 1 y/6 2 átomos de carbono a través de por lo menos una capa a base de cuerpos de relleno, mantenida a una temperatura en el margen de 60 a 150°C, que está caracterizado porque de la fase acuosa separada del organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno se devuelven a la o las capas de cuerpos de relleno 1 a 6 litros por cada mol del organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, y porque el organosiloxano separado de la fase acuosa es hecho reaccionar con 2 a 10% en peso, referido a su peso, de organohalogenosilano del mismo tipo de organohalogenosilano que había sido introducido en la o las capas de cuerpos de relleno.

En el procedimiento según el invento se pueden utilizar en calidad de organohalogenosilanos por lo menos todos aquellos que podían ser utilizados también en los

procedimientos hasta ahora conocidos para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol por conducción de organohalogenosilanos y alcoholes, ésteres o éteres a través de por lo menos una capa de sustancias sólidas.

5 Es evidente sin ninguna dificultad para un técnico en la materia el hecho de que en el procedimiento según el invento se pueden emplear en calidad de organohalogenosilanos, de modo general halogenosilanos que constan por lo menos en 90% en peso de compuestos organosilícicos, en donde las

10 valencias de silicio están satisfechas por uno o dos átomos de halógeno y por lo menos un radical orgánico unido con SiC, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de compuestos organosilícicos, en donde las valencias de silicio están satisfechas por uno o dos átomos de

15 halógeno y por lo menos un radical orgánico unido con SiC, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono, son especialmente organosilanos de la fórmula $R_m H_n SiX_{4-m-n}$, y además organosilanos de la fórmula $XSi(R)_2 R' Si(R_2)X$. En estas fórmulas X significa en cada caso cloro, bromo o yodo, pre-

20 feriblemente cloro debido a su fácil asequibilidad, R significa un radical hidrocarbonado monovalente, eventualmente sustituido, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono, R' significa un radical hidrocarbonado divalente, eventualmente sustituido, preferiblemente con 1 a 6 átomos de car-

25 bono, m es 1, 2 ó 3, preferiblemente 2, n es 0 ó 1, y la suma de $m + n$ es 2 ó 3.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados monovalentes R son radicales alcoholo, tales como radicales metilo, etilo y propilo; radicales cicloalcoholo, tales como los radicales ciclopentilo y ciclohexilo, radicales alqueni-
5 lo, tales como el radical vinilo; radicales cicloalqueni-
lo, tales como el radical ciclohexilo; y radicales arilo tales como el radical fenilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados divalentes R' son los radicales metileno, etileno, y fenileno.

10 Radicales hidrocarbonados R y R'sustituídos son, de modo preferible, evidentemente sólo aquellos que en las condiciones de reacción escogidas en cada caso no conducen en mayor extensión a reacciones de reticulación. Ejemplos de radicales hidrocarbonados R'preferidos son radicales
15 halogenoalcoholo, en donde el átomo de halógeno o los átomos de halógeno están unidos con el átomo de Si en posiciones alfa y/o gamma, tales como el radical 3-cloropropilo y el radical 3,3,3-trifluoropropilo, además radicales halogenoarilo, tales como los radicales orto-, para- y meta-
20 -clorofenilo.

Las unidades dimetilsiloxano constituyen la mayor proporción de las unidades de organosiloxano de productos de organopolisiloxano producidos en gran cantidad tales como elastómeros de organopolisiloxano y de diorganopolisiloxanos líquidos a la temperatura ambiente, bloquea-
25

dos terminalmente por grupos trimetilsiloxi. Además de ello, el cloro es halógeno más fácilmente asequible. Por consiguiente, con el procedimiento según el invento se prefiere muy especialmente el dimetildiclorosilano como organohalogenosilano. No obstante, es evidente para un técnico en la materia el hecho de que en lugar de, o conjuntamente con, dimetildiclorosilano se pueden emplear dentro del marco del procedimiento según el invento, en calidad de organohalogenosilanos, también otros compuestos organosilícicos, en donde las valencias de silicio están satisfechas por uno o dos átomos de halógeno y por lo menos un radical orgánico unido con SiC. Ejemplos de tales otros organohalogenosilanos son especialmente vinilmetildiclorosilano, fenil-metildiclorosilano, divinildiclorosilano, difenildiclorosilano, metildiclorosilano, etildiclorosilano, dietildiclorosilano, trimetilclorosilano y vinildimetilclorosilano.

En el procedimiento según el invento se pueden emplear no solamente, por ejemplo, dimetildiclorosilano, o mezclas de dimetildiclorosilano y por lo menos otro organohalogenosilano más, sino de modo enteramente general mezclas de organohalogenosilanos.

Ejemplos de halógenosilanos que pueden estar presentes, aparte de los compuestos organosilícicos, en donde las valencias de silicio están satisfechas por uno o dos átomos de halógeno y por lo menos un radical orgánico unido con

SiC, en los silanos que han de ser transformados según el invento en organosiloxanos, en cantidades hasta de 10% en peso, referido al peso total de los silanos empleados en cada caso, son tetracloruro de silicio y metiltriclorosilano. No obstante, estos silanos que tienen más de 2 átomos de halógeno por cada molécula consisten la mayor parte de las veces sólo en impurezas más o menos inevitables o difícilmente evitables. No deben, estar presentes más de 10% en peso de silanos con más de 2 átomos de halógeno, ya que en caso contrario se form. organopolisiloxanos intensamente reticulados, que obstruyen el dispositivo para la realización del procedimiento según el invento.

Los alcoholes con 1 y/o 2 átomos de carbono pueden consistir en metanol o etanol o en mezclas de metanol y etanol. El metanol es asequible de modo especialmente fácil. Además, el cloruro de metilo es especialmente deseado como halogenuro de alcohol a preparar según el invento. En efecto, el cloruro de metilo puede ser empleado por ejemplo para la síntesis de dimetildiclorosilano. Por consiguiente, el metanol es el alcohol empleado preferentemente en el procedimiento según el invento.

No es indispensablemente necesario emplear el alcohol como tal, en el procedimiento según el invento. En lugar de ello los alcoholes pueden ser generados también "in situ" por saponificación de ésteres de ácidos carboxí-

5 licos con 2 a 4 átomos de carbono. Esta saponificación es
producida mediante halogenuro de hidrógeno, especialmente
ácido clorhídrico, que se libera en el procedimiento según
el invento. El procedimiento según el invento constituye
por consiguiente una posibilidad muy buena de aprovecha-
10 miento de la mezcla de partes molares iguales de metanol y
acetato de metilo, que en otro caso es difícilmente apro-
vechable. Tal mezcla se obtiene como subproducto especial-
mente en algunos procedimientos, llevados a cabo a gran
15 escala, para la preparación de poli(alcohol vinílico) por
transesterificación de poli(acetato de vinilo).

En el recipiente de reacción se incorporan con-
venientemente 1 a 1,75 moles, preferiblemente 1 mol, de al-
canol con 1 y/o 2 átomos de carbono por cada átomo-gramo de
15 halógeno en el silano introducido en el recipiente de reac-
ción. Preferiblemente se presenta siempre alcohol en exce-
so en la o las capas de cuerpos de relleno, mientras que se
conduce organohalogenosilano a través de tal capa.

Evidentemente los cuerpos de relleno deben ser
20 por lo menos en lo esencial inertes, especialmente resis-
tentes a los ácidos, en las condiciones de la reacción.
Ejemplos de cuerpos de relleno apropiados son especialmen-
te los constituidos a base de un material cerámico o de car-
bón, tales como sillas de montar de Berl, anillos Raschig o
25 anillos provistos con resaltes a base de material cerámico y

5 cuerpos moldeados por compresión de grafito, por ejemplo anillos de grafito. Otros ejemplos de cuerpos de relleno que pueden emplearse en el procedimiento según el invento son polvos sinterizados a base de poliolefinas y/o otras resinas sintéticas resistentes a los ácidos así como también xerogeles de dióxido de silicio (véase, por ejemplo, H.Römpf "Chemie-Lexikon". 6ª edición, Stuttgart 1966, columnas 5915/16).

10 No está excluido utilizar conjuntamente sustancias que favorecen intensamente la reacción de alcoholes con organohalogenosilanos con formación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol, tales como ácidos de Lewis, por ejemplo $ZnCl_2$, o ácido sulfúrico. Asimismo tampoco está excluido utilizar, por sí solos o conjuntamente, en calidad de cuerpos de relleno, sustancias que favorecen intensamente esta reacción, tales como intercambiadores de cationes en la forma H. La utilización de tales sustancias que favorecen la reacción no es sin embargo preferida. La utilización de dichas sustancias que favorecen la reacción es más bien evitada convenientemente, ya que tales sustancias pueden favorecer también el desdoblamiento de enlaces SiC.

15

20

25 Pueden utilizarse mezclas de diferentes cuerpos de relleno. Convenientemente, la cantidad de los cuerpos de relleno puede ser por lo menos de 50% en volumen del volumen total de los participantes en la reacción y de los productos de reacción que se encuentran en cada caso

en contacto con los cuerpos de relleno. La longitud de la o las capas de cuerpos de relleno es preferiblemente por lo menos de 30 cm por cada litro de la cantidad total de organohalogenosilano y de alcohol conducida por cada hora a través de la capa o capas de cuerpos de relleno. No se establece ningún límite en sentido hacia arriba, para la longitud de la capa o capas de cuerpos de relleno.

Preferiblemente la o las capas de cuerpos de relleno son mantenidas a una temperatura dentro del margen de 70 a 120°C. A temperaturas inferiores a 60°C la reacción de los organohalogenosilanos con alcoholes para formar organosiloxanos y halogenuros de alcohol transcurre de modo indeseablemente lento. A temperaturas por encima de 150°C se puede perjudicar la calidad de los organosiloxanos por ejemplo por desdoblamiento de enlaces SiC.

La fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno, de la cual de acuerdo con el invento se devuelven a la o las capas de cuerpos de relleno 1 a 6 litros por cada mol del organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, consiste en general en por lo menos 70% en peso de agua y halogenuro de hidrógeno, la mayor parte de las veces cloruro de hidrógeno, siendo la cantidad de cloruro de hidrógeno la mayor parte de las veces de 21 a 26% en peso, referido al peso total de agua y cloruro de hidrógeno. El

resto de esta fase acuosa consiste en lo esencial en metanol y/o en etanol, eventualmente junto con un ácido carbónico con 1 a 3 átomos de carbono.

5 En atención al hecho de que mediante la devolución, efectuada según el invento, de 1 a 6 litros de fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno, por cada mol del organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, la concentración de agua es relativamente alta en la reacción de alcohol con organohalogenosilano en el caso del
10 procedimiento según el invento, y de que en la preparación de cloruro de metilo a partir de metanol y cloruro de hidrógeno a temperaturas inferiores a 200°C se utiliza conjuntamente en general de modo apropiado un agente sustractor de agua, tal como cloruro de zinc (véase, por ejemplo, L. Gattermann "Die Praxis des organischen Chemikers", Berlín, 1947, páginas 91/92), es extraordinariamente sorprendente la formación de halogenuro de alcohol y éste además de ello
15 incluso en rendimiento casi cuantitativo - en el caso del procedimiento según el invento.
20

De acuerdo con una forma preferida de realización del procedimiento según el invento los 1 a 6 litros de fase acuosa separada de organosiloxano, que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno por cada mol del
25 organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuer-

pos de rellenos, son devueltos directamente a la o las capas de cuerpos de relleno, sin que previamente se elimine de esta fase acuosa un componente, por ejemplo alcohol.

5 Mediante la devolución, efectuada según el invento, de 1 a 6 litros de fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno por cada mol del organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, en el caso de introducirse 1 a 1,75 moles de alcohol por cada átomo-gramo de halógeno en el sila-
10 no incorporado en el recipiente de reacción en la o las capas de cuerpos de relleno, de modo adicional al alcohol contenido en la fase acuosa devuelta, se presenta en la o las capas de cuerpos de relleno alcohol en una concentración de 7 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso, referido al peso total de alcohol, agua y halogenuro de hidróge-
15 no.

 La o las capas de cuerpos de relleno se encuentran convenientemente en un recipiente de reacción con forma tubular, que preferiblemente está dispuesto verticalmente, es
20 decir una torre de reacción, pero también pueden estar dispuestas en posición horizontal o inclinada. Si en calidad de recipiente de reacción se utiliza una torre de reacción, se incorpora alcohol en la torre de reacción preferiblemente por encima del lugar de introducción para organohalogenosilano, y el organosiloxano, es retirado junto al extremo inferior
25 de la torre o por lo menos en el tercio inferior de dicha to-

re. Preferiblemente, el lugar de introducción para organohalogenosilano está alejado por lo menos en 20 cm del lugar de introducción para alcohol.

5 El procedimiento según el invento se lleva a cabo preferiblemente a la presión de la atmósfera circundante, es decir a 760 mm de Hg (absolutos) o a aproximadamente 760 mm de Hg (absolutos), ya que en tal caso es menor el gasto en material resistente a la presión. No obstante, caso de que se desee, el procedimiento según el invento se puede llevar a cabo también a presiones más elevadas o más
10 reducidas. Preferiblemente se escogen las presiones y las temperaturas de manera tal que sea líquida el agua presente en la o las capas de cuerpos de relleno y el agua introducida en la o las capas de cuerpos de relleno.

15 El organohalogenosilano y el alcohol pueden ser introducidos en isocorriente o en contracorriente. Preferiblemente, el organohalogenosilano y el alcohol se introducen en contracorriente.

20 La reacción del organosiloxano separado de la fase acuosa con 2 a 10% en peso, referido al peso de este organosiloxano, de organohalogenosilano del mismo tipo de organohalogenosilano que había sido introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, se efectúa al mezclarse organosiloxano con organohalogenosilano. Esta reacción se efectúa
25 en el transcurso de 1 a 20 minutos a las temperaturas eleva-

das, que todavía tiene el organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno mantenidas a 60 hasta 150°C, después de su separación de la fase acuosa, y las cuales son la mayor parte de las veces de 40 a 80°C.

5 El procedimiento según el invento se lleva a cabo preferiblemente de un modo continuo. En tal caso, a pesar de la utilización de material estable frente a la corrosión y eventualmente estable frente a la temperatura para todas las partes y piezas del dispositivo para llevar a
10 cabo el procedimiento, que entran en contacto con halogenuro de hidrógeno, se necesita sólo un gasto extraordinariamente pequeño para la instalación, ya que incluso en el caso de grandes caudales de producción el dispositivo puede ser estructurado con tamaño relativamente pequeño.

15 El alcohol en exceso, que se presenta en la fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de la capa de cuerpos de relleno y que no ha sido devuelto a las capas de cuerpos de relleno, puede ser incorporado nuevamente en el recipiente de reacción tras su separación de esta
20 fase acuosa.

Aparte de los productos de partida, a saber organohalogenosilano y alcohol, en el procedimiento según el invento, por lo menos siempre que el organohalogenosilano empleado en cada caso sea líquido o gaseoso a la temperatura que reina en cada caso en la capa de cuerpos de relleno,
25

no se necesita ventajosamente ninguna sustancia auxiliar, tal como disolventes orgánicos.

5 Además de organosiloxanos y halogenuros de alcohol resultan en el procedimiento según el invento solamente pequeñas cantidades de hidrácido halogenado acuoso, especialmente ácido clorhídrico. Dimetiléter, dietiléter o metiltiléter, que se forman como otro u otros subproductos, se obtienen, tal como ya se ha indicado al comienzo, en cantidades menores que las que se obtenían hasta
10 ahora.

El rendimiento de organosiloxano puede ser prácticamente cuantitativo. El rendimiento de halogenuro de alcohol puede ser superior a 93% de la teoría.

15 Los organopolisiloxanos preparados según el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser lineales y/o cíclicos. Si se desean exclusivamente organopolisiloxanos lineales, los organopolisiloxanos cíclicos, tras su separación de la mezcla de organopolisiloxanos que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno y ha sido
20 separada de la fase acuosa, son devueltos convenientemente de nuevo a la o las capas de cuerpos de relleno. Si se desean exclusivamente organopolisiloxanos cíclicos, los organopolisiloxanos lineales, tras su separación de la mezcla de organopolisiloxanos que ha salido de la o las capas de
25 cuerpos de relleno y ha sido separada de la fase acuosa, son devueltos convenientemente de nuevo a la o las capas

de cuerpos de relleno.

Si como ejemplo de la forma de realización preferida del procedimiento según el invento se mantiene por lo menos una capa de cuerpos de relleno a 100°C o a aproximadamente 100°C, se trabaja a alrededor de 5 760 mm de Hg (absolutos), en calidad de organohalogenosilano se utiliza dimetildiclorosilano y en calidad de alcohol se utiliza metanol, presentándose siempre metanol en exceso en contacto con los cuerpos de relleno, mientras 10 tanto que se introduzca dimetildiclorosilano en la o las capas de cuerpos de relleno, después de separación de dimetilpolisiloxano cíclico, de cloruro de hidrógeno y de cloruro de metilo, se obtiene dimetilpolisiloxano lineal con una viscosidad de 70 a 200 cSt a 25°C. Por lo tanto, 15 la viscosidad de este dimetilpolisiloxano es suficientemente baja para que, por ejemplo, el transporte mediante bombas no plantee ninguna dificultad, y por otro lado es suficientemente alta para que este dimetilpolisiloxano pueda ser tratado o transformado posteriormente de modo 20 inmediato con catalizadores de condensación usuales, tales como cloruros de fosforonitrilo, para formar dimetilpolisiloxanos de peso molecular más elevado apropiados para la preparación de elastómeros, sin que antes de esta transformación posterior se necesite o sea conveniente una 25 condensación previa.

Adicionalmente al halogenuro de hidrógeno incorporado en la o las capas de cuerpos de relleno junto con la fase acuosa devuelta, se puede introducir en la o las capas de cuerpos de relleno halogenuro de hidrógeno, gaseoso o disuelto en el alcohol, del mismo tipo del halogenuro de hidrógeno que se presenta en la fase acuosa devuelta a la o las capas de cuerpos de relleno. Mediante esta medida se puede formar una cantidad adicional de halogenuro de alcohol y se puede aprovechar el halogenuro de hidrógeno que en caso contrario es difícil de aprovechar.

Una forma de realización preferida del procedimiento según el invento se explica con ayuda de los dibujos anejos:

A través de las conducciones 1 y la se conduce al evaporador 2 dimetildiclorosilano líquido. El dimetildiclorosilano evaporado pasa a través de la conducción 3 a la torre de reacción 4. La torre de reacción 4 está llena con cuerpos de relleno (no representados) y es calentada por el evaporador de circulación 5.

A través de la conducción 6 circula metanol líquido dentro de la torre de reacción 4. Metanol en forma de vapor, que no ha reaccionado, sale juntamente con el cloruro de metilo formado en la torre de reacción 4 desde el extremo superior de la torre para pasar al condensador 7. El metanol condensado circula de retorno a través de la

conducción 8 a la torre de reacción. El metanol no condensado, igual que el cloruro de metilo, son conducidos a través de la conducción 9 al lavador 10, en donde el cloruro de metilo es lavado con metanol de nueva aportación procedente de la conducción 11. El cloruro de metilo lavado sale del lavador 10 a través de la conducción 12 hacia un dispositivo de condensación (no representado).

El material que sale por abajo de la torre de reacción 4 se separa en el recipiente de separación 13 en una capa superior, que en lo esencial consiste en dimetilpolisiloxano, y en una capa inferior, que constituye la fase acuosa, la cual consiste en lo esencial en agua, cloruro de hidrógeno y metanol.

Una parte de la capa inferior, que se había formado en el recipiente de separación 13, es conducida a través del regulador de altura ajustable, de la capa límite entre fases 24, a través de la conducción 25 mediante la bomba 26 y a través de la conducción 27 dentro del dispositivo de destilación 28. El residuo de destilación obtenido en el dispositivo de destilación 28 consiste en lo esencial en aproximadamente 20% en peso de ácido clorhídrico acuoso, y es retirado a través de la conducción 32. El metanol que sale por arriba del dispositivo de destilación 28 es conducido al condensador 30 a través de la conducción 29. Una parte del metanol condensado en el condensa-

5 dor 30 pasa de nuevo, a través de la conducción 35, de re-
 torno al dispositivo de destilación 28. El resto del meta-
 nol condensado en el condensador 30 es reunido a través de
 la conducción 31 con metanol de nueva aportación que se en-
10 cuentra en la conducción 11, y es conducido al lavador 10,
 desde donde pasa de nuevo, a través de la conducción 6,
 dentro de la torre de reacción 4. La parte restante de la
 capa inferior, que se había formado en el recipiente de
 separación 13, es devuelta a través de la conducción 14 me-
15 diante la bomba 15 y a través de la conducción 16 situada
 en el tercio superior de la torre de reacción, de acuerdo
 con el invento, a la o las capas de cuerpos de relleno.

 La capa superior, que se había formado en el
 recipiente de separación 13, pasa a través de la conducción
15 17 dentro del recipiente mezclador 18 juntamente con dime-
 tildiclorosilano aportado desde la conducción 14 a través
 de la bomba dosificadora 19 y de la conducción 20.

 El producto de reacción preparado de acuerdo con
 el invento de este modo y por circulación por bombeo del
20 dimetilpolisiloxano mezclado con dimetildiclorosilano, me-
 diante la bomba 21, pasa a través de la conducción 22 dentro
 del dispositivo de destilación 23. En este dispositivo de
 destilación, mediante destilación extractiva con vapor de
 agua a una temperatura de 112°C, cuya introducción no está
25 representada en el dispositivo de destilación 23, son sepa-

5 rados los dimetilpolisiloxanos susceptibles de ser destilados en estas condiciones, es decir de bajo punto de ebullición, tratándose en lo esencial de dimetilpolisiloxanos cíclicos, cloruro de hidrógeno (aproximadamente 30 g/l de dimetilpolisiloxano procedente de la conducción 22), cloruro de metilo y ciertamente también metanol, con respecto de dimetilpolisiloxano lineal no volátil.

10 El dimetilpolisiloxano lineal no volátil es retirado del dispositivo de destilación 23 a través de la conducción 33. Los dimetilpolisiloxanos cíclicos, después de que hubieron sido separados de la fase acuosa en un dispositivo de separación (no representado), son devueltos a través de la conducción 34 a la torre de reacción 4.

15 En el siguiente Ejemplo todos los datos de porcentajes se refieren al peso siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo

20 (Los números indicados en lo que sigue entre paréntesis corresponden a los números de referencia de los dibujos).

25 Como torre de reacción (4) sirven 12 tubos de vidrio en cada caso de 1000 mm de longitud, situados verticalmente unos sobre otros y unidos entre sí mediante conexio-

nes de brida a través de piezas intermedias de 400 mm de longitud y 300 mm de anchura interior libre, los cuales tubos tienen un diámetro interior libre de 300 mm y están rellenos con anillos de material cerámico con una anchura
5 de 37,5 mm ($1\frac{1}{2}$ pulgadas) provistos con resaltos de forma de gancho, los cuales son sostenidos mediante placas perforadas a base de carbono. Estos cuerpos de relleno pueden obtenerse en el comercio bajo la designación "Novalox". En las piezas intermedias no se encuentra ningún cuerpo de relleno.
10 La altura total de la torre es de 14.500 mm.

A través de la conducción (6), que desemboca en la torre de reacción (4) 6000 mm por encima del extremo inferior de la misma, es llenada dicha torre con metanol líquido procedente de la conducción (11). Se conduce metanol
15 líquido a través de la conducción (6) hasta que el metanol circule en una corriente con intensidad constante a través de las conducciones (14) y (16) así como a través del dispositivo de separación (13).

Luego a través de las conducciones (1 y 1a), se conduce dimetildiclorosilano líquido al evaporador (2). El dimetildiclorosilano evaporado pasa a la torre de reacción (4) a través de la conducción (3), que desemboca en dicha
20 torre de reacción (4) a 1500 mm por encima del extremo inferior de la misma. Tan pronto como llega dimetildiclorosilano a la torre de reacción (4), la introducción de metanol
25

5 procedente de la conducción (6) es ajustada a 1 mol de metanol por cada mol de dimetildiclorosilano procedente de la conducción (3) y el contenido de la torre es calentado a 100°C mediante el evaporador de circulación (5) a base de vidrio calentado por vapor. Tan pronto como se han alcanzado los 100°C, la introducción de metanol procedente de la conducción (6) es elevada a 2 moles de metanol por cada mol de dimetildiclorosilano procedente de la conducción (3).

10 Metanol en forma de vapor, que no ha reaccionado, llega desde el extremo superior de la torre al condensador (7) juntamente con cloruro de metilo, formado en la torre de reacción (4) 30 minutos después del comienzo de la adición del dimetildiclorosilano. Metanol condensado circula a través de la conducción (8) de retorno a la torre de reacción. Metanol no condensado, igual que cloruro de metilo, son conducidos a través de la conducción (9) dentro del lavador (10), en donde el cloruro de metilo es lavado en contracorriente. El lavador (10) consiste en un tubo vertical, de 2.000 mm de altura, con un diámetro interior libre de 150 mm. Este tubo está relleno con los mismos cuerpos de relleno, que se presentan en la torre de reacción (4), y está equipada con un refrigerante de reflujo que es hecho trabajar con agua a aproximadamente 12°C. La conducción (9) desemboca en el lavador (10) 400 mm por encima del extremo inferior del mismo. El cloruro de metilo lavado con metanol procedente de las conducciones (11) y

(31) sale del lavador (10 a través de la conducción (12) hacia un dispositivo de condensación (no representado).

5 El material que sale por abajo de la torre de reacción (4) pasa al recipiente de separación (13), que consiste en un tubo vertical de 900 mm de longitud con un diámetro interior libre de 300 mm, a través de una conducción de 600 mm que desemboca en este recipiente de separación (13) 600 mm por encima del extremo inferior del mismo. En el recipiente de separación (13) el material, que ha
10 salido por abajo de la torre de reacción (4), se separa en una capa superior, que consiste en lo esencial en dimetilpolisiloxano, y en una capa inferior, que constituye la fase acuosa.

15 1000 litros/hora de la capa inferior, que había sido formada en el recipiente de separación (13), son devueltos a través de la conducción (14) mediante la bomba centrífuga (15) y a través de la conducción (16) 500mm por debajo del extremo superior de la torre de reacción (4) a las capas de cuerpos de relleno, de manera que en estas capas de cuerpos de relleno se presenta metanol en una concentración de 25%, referido al peso total de agua, metanol y cloruro de hidrógeno. La parte restante de la capa inferior; que había sido formada en el recipiente de separación (13) es introducida a través del regulador de altura ajustable
20 de la capa límite entre fases, (24) a través de la conduc-

25

ción (25) mediante la bomba (26) y a través de la conducción (27) dentro del dispositivo de destilación (28), a aproximadamente 1200 mm por encima del extremo inferior de dicho dispositivo. El dispositivo de destilación (28) consta de 5 tubos de vidrio, en cada caso de 1000 mm de longitud, situados verticalmente unos sobre otros y unidos entre sí mediante conexiones de brida, los cuales están rellenos con sillas de montar Intalox de 12,5 mm de anchura (1/2 pulgadas) (véase "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4ª edición, volumen 2, Weinheim 1972, página 529), y tiene una altura total de 5.300 mm. El metanol que ha salido por arriba en forma de vapor desde el dispositivo de destilación (28) es conducido a través de la conducción (29) dentro del condensador (30). 80% en peso del metanol condensado en el condensador (30) pasan a través de la conducción (35) de nuevo al dispositivo de destilación (28). 20% en peso del metanol condensado en el condensador (30) pasan dentro de la conducción (31). Se presenta por lo tanto una relación de reflujo de 1:4 durante la destilación del metanol. El residuo de destilación es retirado a través de la conducción (32) desde el extremo inferior del dispositivo de destilación (28). El metanol de la conducción (31) es reunido con metanol de nueva aportación existente en la conducción (11) y es conducido al lavador (10), desde donde pasa de nuevo a la torre de reacción (4) a través de la conducción (6).

La capa superior, que se había formado en el recipiente de separación (13), pasa a través de la conducción (17), que comienza 850 mm por encima del extremo inferior del recipiente de separación (13), juntamente con dimetildiclorosilano aportado desde la conducción (1b) a través de la bomba dosificadora (19) y a través de la conducción (20) en una cantidad de 3,9%, referido al peso del dimetilpolisiloxano conducido a través de la conducción (17), al recipiente mezclador (18), que tiene un contenido de 18 litros. El producto de reacción preparado de este modo y mediante circulación por bombeo del dimetilpolisiloxano mezclado con dimetildiclorosilano mediante la bomba centrífuga (21), pasa a través de la conducción (22) dentro del dispositivo de destilación (23). En este dispositivo de destilación, por destilación extractiva mediante vapor de agua con una temperatura de 112°C, cuya introducción en el dispositivo de destilación (23) no está representada, son separados los dimetilpolisiloxanos destilables en estas condiciones, cloruro de hidrógeno, cloruro de metilo y ciertamente también metanol, con respecto de dimetilpolisiloxano lineal, no volátil. El dimetilpolisiloxano lineal, no volátil, deseado, es retirado del dispositivo de destilación (23) a través de la conducción (33). Los dimetilpolisiloxanos cíclicos, después de que hubieron sido separados de la fase acuosa en un dispositivo de separación

(no representado), son devueltos a través de la conducción (34) a la torre de reacción (4) a 7.000 mm por encima del extremo inferior de la misma.

Tras alcanzarse un transcurso constante y permanente de la reacción, pasan procedentes de la conducción (1) en total 31,0 litros por hora de dimetildiclorosilano dentro de las conducciones (1a y 1b); desde la conducción (1a) pasan 29,3 litros por hora de dimetildiclorosilano al evaporador (2) y finalmente a la torre de reacción (4); desde la conducción (1b) se conducen 1,7 litros por hora de dimetildiclorosilano mediante la bomba (19) a través de la conducción (20); a través de la conducción (6) se conducen a la torre de reacción (4) 20 litros por hora de metanol; el lavador (10) es cargado con 9,2 litros de metanol de nueva aportación, que es alimentado dentro de la conducción (11), y con 0,8 litros de metanol recuperado procedente de la conducción (31); a través de la conducción (34) se devuelven a la torre de reacción (4) 27,72 kg por hora de organopolisiloxanos cíclicos; a partir de la conducción (33) se obtienen 18,78 kg por hora en el dimetilpolisiloxano que contiene en las unidades situadas terminalmente sendos grupos hidroxilo unidos con Si con una viscosidad de 120 cSt a 25°C, menos de 1 mg de cloruro de hidrógeno y como máximo un grupo metoxi unido con Si por cada 350 grupos hidroxilo unidos con Si, el cual dimetilpolisiloxano tiene, des-

pués de calentar durante 2 horas a 250°C una disminución de peso de 0,25%; desde la conducción (12) se obtienen 10,9 m³ por hora de cloruro de metilo, que contiene menos de 1 mg de cloruro de hidrógeno/kg y sólo 1,7 % de dimetiléter.

5 Balance a lo largo de 744 horas de trabajo:

<u>Participantes en la reacción</u>	<u>l</u>	<u>Kg</u>	<u>Kmoles</u>
Dimetildiclorosilano (gaseoso)	23064	24447	189,5
Metanol (líquido)	14285	11428	357,1
Proporción molar de (CH ₃) ₂ SiCl ₂ :			

10 CH₃OH = 1 : 1,88

Productos de reacción

Dihydroxidimetilpolisiloxano	13972	13749	185,8 (calculado como como (CH ₃) ₂ SiO)
------------------------------	-------	-------	--

15 Rendimiento 98% de la teoría

Cloruro de metilo en 1.000 litros (gaseoso)	8109	17840	353,3
---	------	-------	-------

Rendimiento: 93,2 % de la teoría

20 Ensayo comparativo

Para la comparación con la DT-OS 2.148.669 mencionada al comienzo, el modo de trabajo descrito en el Ejemplo que antecede es repetido, con la modificación de que no son hechas trabajar las conducciones (1b), (14), (16) y (20) ni tampoco las bombas (15) y (19), es decir no se devuelve a la

25

capa de cuerpos de relleno nada de fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de la capa de cuerpos de relleno, y tampoco se hace reaccionar con organohalogenosilano al organosiloxano que ha sido separado de la fase acuosa. Además, como modificación con respecto al Ejemplo precedente, las capas de cuerpos de relleno no son mantenidas a 100°C, sino que lo son a 65 hasta 68°C, dado que sin devolución de fase acuosa separada de organosiloxano que ha salido de las capas de cuerpos de relleno no se puede mantener en dichas capas de cuerpos de relleno una temperatura más elevada sin aplicación de presión y sin un dispositivo apropiado para la aplicación de presión.

Se pueden hacer reaccionar por cada hora sólo 10 litros de dimetildiclorosilano y 7,2 litros de metanol.

Procedentes de la conducción (33) se obtienen por cada hora sólo 6 kg de dimetilpolisiloxano que contiene en las unidades situadas en posición terminal sendos grupos hidroxilo unidos con Si, con una viscosidad de 50 a 60 cSt a 25°C y por lo menos dos grupos metoxi unidos con Si por cada 100 grupos hidroxilo unidos con Si, y procedentes de la conducción (12) se obtienen por cada hora sólo 3,3 m³ de cloruro de metilo, que contiene 3 a 4% de dimetiléter.

25

13.2.76

REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol por conducción de organohalogenosilanos y alcoholes con 1 y/ó 2 átomos de carbono a través de por lo menos una capa a base de cuerpos de relleno, mantenida a una temperatura en el margen de 60 a 150°C, caracterizado porque de la fase acuosa separada del organosiloxano que ha salido de la o las capas de cuerpos de relleno se devuelven a la o las capas de cuerpos de relleno 1 a 15 6 litros por cada mol de organohalogenosilano introducido en la o las capas de cuerpos de relleno, y porque el organosiloxano separado de la fase acuosa es hecho reaccionar con 2 a 20 10% en peso, referido a su peso, de organohalogenosilano del mismo tipo de organohalogenosilano que había sido introducido en la o las capas de cuerpos de relleno.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el caso de introducirse 1 a 1,75 moles de alcohol por cada átomo-gramo de halógeno en el silano

5

incorporado en el recipiente de reacción, en la o las capas de cuerpos de relleno, además del alcohol contenido en la fase acuosa devuelta, se presenta en la o las capas de cuerpos de relleno alcohol en una concentración de 20 a 30% en peso, referido al peso total de alcohol, agua y halogenuro de hidrógeno.

3ª.- Procedimiento para la preparación de organosiloxanos y halogenuros de alcohol.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 14.MAY.1976

P.A. Fernando de Eizaburu
Por Poder.

20

25

13.2.76/CMA.

Fig. 1

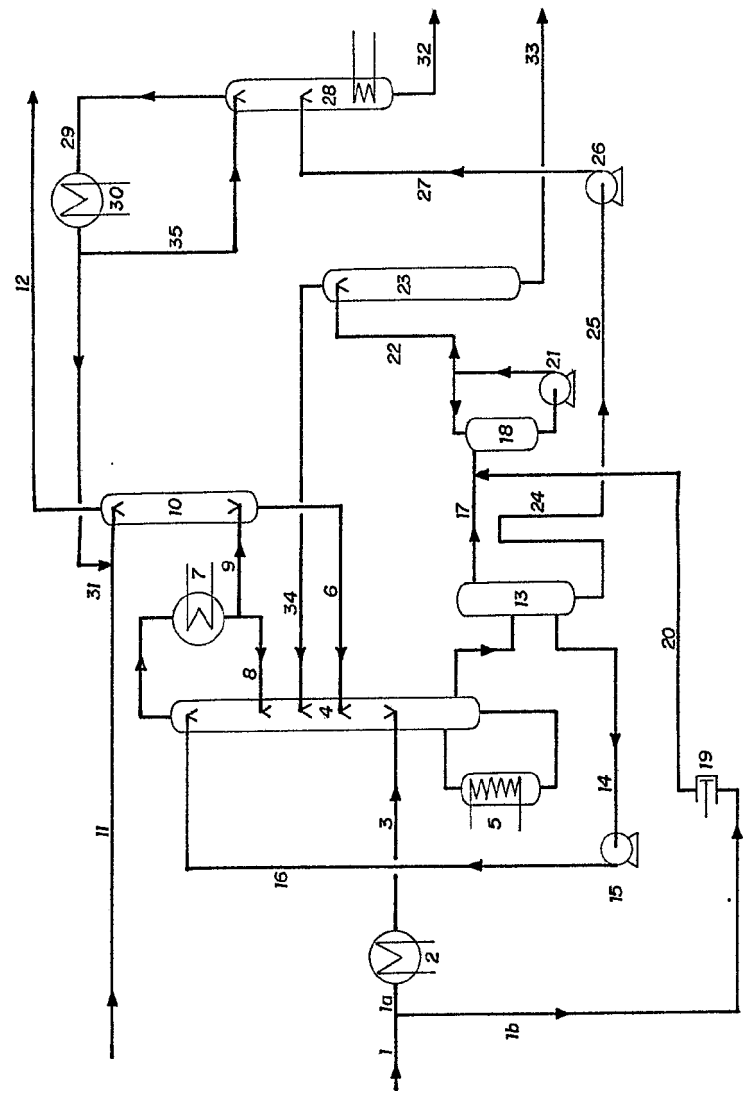


Fig. 1

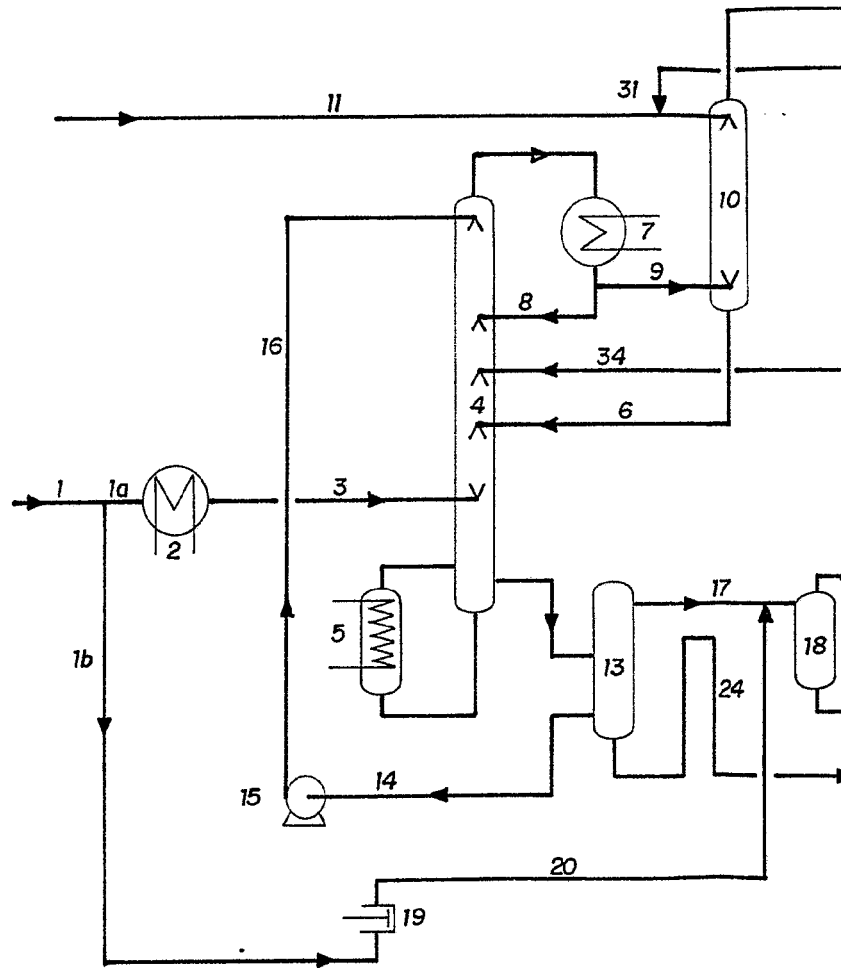
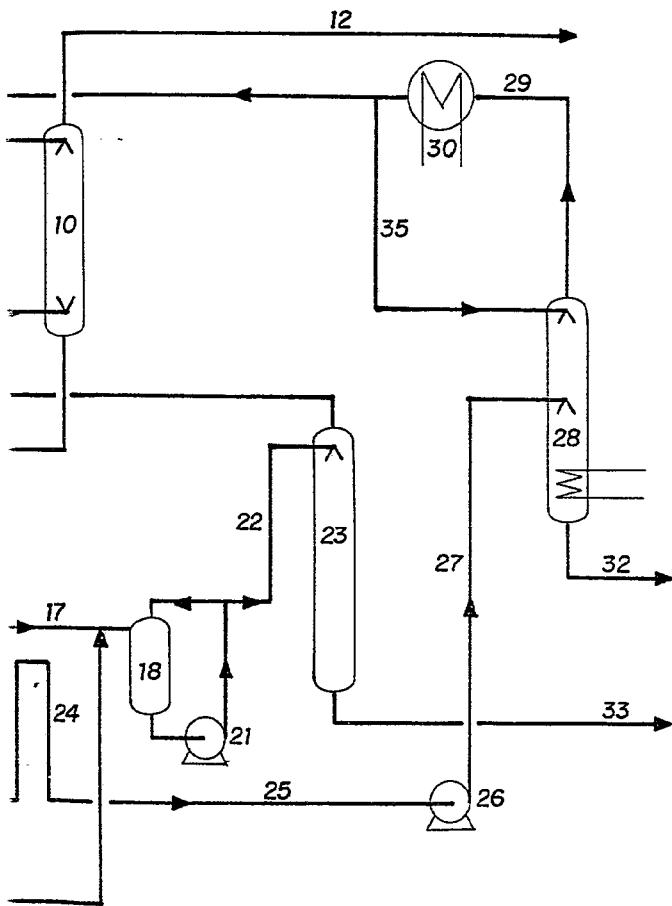


Fig. 1



Fernando de Eizaburu
Por Poder.