



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12
21	456033	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS.
31 NUMERO	10 Diciembre 1975	Inglaterra
50 680/75	14 SET. 1977	
COMUNIDAD		

43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparaci3n de hexametildisilazano"

71 SOLICITANTE (ES)
Th. Goldschmidt AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Goldschmidtstrasse 100, 4300 Essen (ALEMANIA)

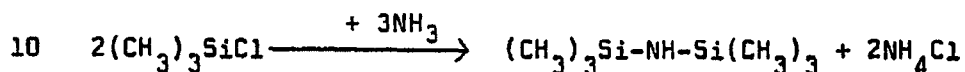
72 INVENTOR (ES)
Dr. G3tz Koerner y Hans-J3rgen Patzke

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Carlos Fern3ndez Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de hexametildisilazano por reacción de trimetilclorosilano con amoníaco gaseoso y separación del cloruro de amonio formado.

5 En el libro "Chemie und Technologie der Silicone" de Walter Noll, Verlag Chemie, 1960, se expone en la página 229 que por reacción de trimetilclorosilano con amoníaco se obtiene inmediatamente hexametildisilazano de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción, que en principio parece muy sencilla, plantea no obstante en la realización técnica dificultades, que son provocadas especialmente por separación del cloruro de amonio formado.

15 En la memoria de patente alemana 938.845 se describe un procedimiento para la preparación de organosilazanos, que está caracterizado porque se hace reaccionar una solución preparada mediante un disolvente inerte, de un organoclorosilano de la fórmula $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, en donde R es un radical alcohilo, alquenilo o arilo monocíclico y n tiene un valor promedio de 2 a 3, con amoníaco líquido con sobre presión en una cantidad tal que se presentan por lo menos 4 moles de amoníaco por 1 mol de organoclorosilano. Preferiblemente, la solución del organoclorosilano y el amoníaco líquido deben ser introducidos conjuntamente en el reci

20

25

piante de reacción. La característica que constituye el -
fundamento de la patente de este invento debe consistir -
esencialmente en la utilización de amoníaco líquido con -
sobrepresión. En la exposición del estado conocido de la
5 técnica se describe que hasta entonces o bien se hacía -
reaccionar una solución de un organoclorosilano en un di-
solvente inerte, tal como benceno o hexano, con amoníaco
gaseoso o se hacía reaccionar bien organoclorosilanos con
amoníaco líquido a presión normal. En ambos casos el ren-
10 dimiento de silazanos era de 65% o menos de la teoría. En
este procedimiento, además, se formaba un considerable -
precipitado de cloruro de amonio, que dificultaba la sepa-
ración de los silazanos. De modo correspondiente a la me-
memoria de patente alemana 938.845 se describe como mejor -
15 modo de procedimiento el introducir en la zona de reacción
una solución del organoclorosilano en un disolvente iner-
te simultáneamente con el amoníaco líquido. En los ejem-
plos se mencionan hexano y benceno como disolventes. De -
acuerdo con la memoria descriptiva deben ser apropiados -
20 también éteres, tales como por ejemplo dietiléter. Para el
tratamiento de la mezcla de reacción y la obtención del si-
lazano se necesita una destilación fraccionada.

También en el caso del procedimiento mostrado en
la memoria de patente de los Estados Unidos 3.927.057 se
25 necesita tal fraccionamiento. Lo mismo ocurre con el proce-
dimiento que se propone en la memoria de patente de Esta-
dos Unidos 3.481.964.

La misión que constituye el fundamento del presente invento consiste en obtener, evitando disolventes adicionales y por ello evitando también un fraccionamiento por destilación, un producto de procedimiento, a partir del cual se puede separar con facilidad por lavado de modo en sí conocido el cloruro de amonio o se puede separar por destilación, en lo posible sin fraccionamiento, el hexametildisilazano. El procedimiento debe transcurrir especialmente sin utilización de más elevadas sobrepresiones, debiendo entenderse como sobrepresiones más elevadas las de algunas atmósferas.

Esto se logra de acuerdo con el invento utilizando en la reacción, en calidad de disolvente, hexametildisilazano en una cantidad de por lo menos 1 parte en peso, referido a 1 parte en peso de trimetilclorosilano, y separando por lavado el cloruro de amonio formado. El hexametildisilazano utilizado como disolvente debe ser lo más puro posible y especialmente no debe contener nada de agua ni de trimetilsilanol. El trimetilclorosilano utilizado debe también ser lo más puro posible y sobre todo no debe contener ningún otro clorosilano.

Los rendimientos volumétricos de los procedimientos que no trabajan con hexametildisilazano como disolvente, se encuentran en valores menores que en el caso del procedimiento según el invento. Esto se debe a que, sorprendentemente, el cloruro de amonio en el caso de utilizarse hexametildisilazano como disolvente resulta con

tamaños de cristales esencialmente más gruesos, con lo cual se conserva la capacidad para agitación de la mezcla de reacción incluso en el caso de cantidades empleadas esencialmente mayores de trimetilclorosilano. En el caso de procedimientos del estado conocido de la técnica se puede emplear como máximo 1 parte en peso de trimetilclorosilano por 4 partes en peso, la mayor parte de las veces 6 partes en peso, de disolvente. Por el contrario, de acuerdo con el invento, se puede trabajar con una proporción de 1 parte en peso de trimetilclorosilano por 1 parte en peso, preferiblemente 1,5 - 2 partes en peso, de hexametildisilazano. En el caso de utilizarse iguales partes de silano y hexametildisilazano el producto del procedimiento contiene pequeñas porciones de hexametildisiloxano, que pueden ser eliminadas por destilación. En el caso de utilizarse más de iguales partes en peso de silazano se reprime crecientemente la formación del siloxano, o ésta ya no se observa.

Por cada parte en peso de trimetilclorosilano deben emplearse por lo tanto de modo preferible aproximadamente 1,5 - 10 partes en peso de hexametildisilazano. Con el fin de elevar el rendimiento volumétrico es ventajoso en tal caso trabajar con cantidades lo más pequeñas posibles de hexametildisilazano, por lo que se prefiere especialmente una proporción ponderal de 1 parte en peso de trimetilclorosilano por 1,5 - 2 partes en peso de hexametildisilazano.

La reacción entre amoníaco y trimetilclorosilano

puede llevarse a cabo preferiblemente dentro del margen de temperaturas en el cual el trimetilclorosilano se presenta en forma líquida. Evidentemente son posibles también en un sistema cerrado temperaturas más elevadas y, por consiguiente, velocidades de paso más elevadas.

Una forma preferida de realización del procedimiento según el invento consiste en que se dispone previamente hexametildisilazano y, al mismo tiempo que se introduce una cantidad por lo menos estequiométrica de amoníaco, se añade el trimetilclorosilano que ha de ser hecho reaccionar en total.

Hay que procurar que antes de la separación por lavado de las sales haya reaccionado todo el trimetilclorosilano con NH_3 . Esto puede lograrse del mejor de los modos, introduciendo en el sistema también entonces durante un cierto tiempo una pequeña cantidad de NH_3 , aunque aparentemente ya no se absorba nada de NH_3 , con el fin de hacer reaccionar los restos de trimetilclorosilano abarcados por el cloruro de amonio.

El agua es el disolvente preferido para separar por lavado el cloruro de amonio formado. No obstante, junto a éste son apropiados también soluciones acuosas de amoníaco, soluciones de sales, por ejemplo soluciones de hidróxidos de metales alcalinos, pero también amoníaco líquido.

Es fácilmente evidente para un experto en la materia que el procedimiento se puede llevar a cabo en cir -

cuito cerrado de modo muy sencillo, introduciendo una parte del producto del procedimiento separado por lavado, después del secado, nuevamente en el reactor en calidad de disolvente; también es posible un modo de procedimiento continuo.

En el caso del procedimiento según el invento se suprime por lo general la necesidad de la destilación. Se obtiene inmediatamente un producto muy puro, que únicamente necesita ser secado. Como agente secante son apropiados, por ejemplo, Na_2SO_4 anhidro, CaO o MgSO_4 .

Los rendimientos en el caso del procedimiento según el invento ascienden hasta 96%.

El procedimiento según el invento va a ser explicado con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción se introdujeron 217,2 g de trimetilclorosilano (2 moles) así como 434,4 g de hexametildisilazano. El hexametildisilazano estaba libre de grupos trimetilsilanol y de agua. En esta mezcla se introdujo amoníaco en forma gaseosa. La reacción se comenzó a 20°C y durante la introducción de amoníaco la temperatura subió a 45°C. Luego la mezcla de reacción fue mantenida a esta temperatura mediante enfriamiento del recipiente a reacción. Tras introducir durante 90 minutos amoníaco ya no se absorbió aparentemente nada más de amoníaco. No obs-

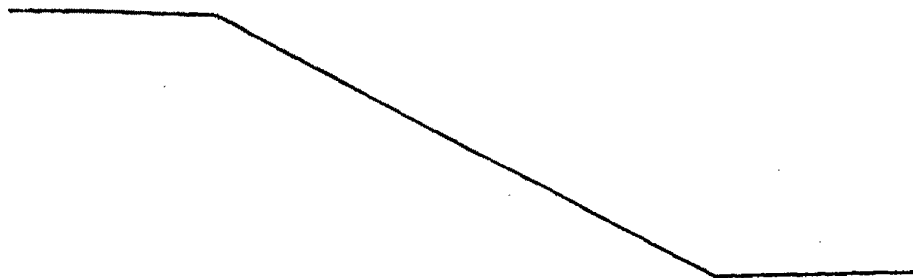
tante, el sistema contenía todavía restos de trimetilclorosilano. Mediante introducción de cantidades reducidas de amoníaco durante 90 minutos adicionales a 45°C, también estos restos reaccionaron totalmente. Después de ello la
5 mezcla de reacción fue enfriada a la temperatura ambiente. El cloruro de amonio se separó durante la reacción en una estructura de granos relativamente gruesos. A la dispersión de cloruro de amonio en hexametildisilazano se añadieron 321 g de H₂O y la mezcla fue agitada intensamente
10 durante 2 minutos. Tras detener el agitador se efectuó en el espacio de 1 minuto una separación de fases. La fase inferior consistía en solución acuosa de cloruro de amonio y fue retirada. La fase superior consistía en hexametildisilazano y contenía pequeñas cantidades de agua. Mediante incorporación de 6 g de sulfato de sodio anhidro
15 se secó la fase de producto y a continuación se filtró. El rendimiento de hexametildisilazano fue de 590 g (es decir 96,5% de la teoría referido al trimetilclorosilano empleado). El grado de pureza según cromatografía en gas fue de
20 aproximadamente 99%, y correspondía al grado de pureza del hexametildisilazano utilizado como disolvente.

EJEMPLO 2

Primeramente se dispusieron previamente en el
recipiente de reacción 217,2 g de trimetilclorosilano (2
25 moles) y 217,2 g de hexametildisilazano. En esta mezcla se introdujo amoníaco gaseoso. La reacción fue comenzada

a 20°C, y durante la introducción de amoníaco la temperatura subió a 51°C. Luego la mezcla de reacción fue mantenida a esta temperatura por enfriamiento del recipiente de reacción. Después de introducir amoníaco durante 2 horas ya no se absorbió aparentemente nada más de amoníaco. No obstante, al sistema se añadió durante 3 horas más a 50°C amoníaco en una corriente de aportación reducida, para que incluso los restos de trimetilclorosilano eventualmente presentes se hicieran reaccionar lo más totalmente posible. A continuación la mezcla de reacción fue enfriada a la temperatura ambiente. A la dispersión de cloruro de amonio en hexametildisilazano se añadieron 321 g de agua y la mezcla fue agitada vigorosamente durante 2 minutos. Después de detener el agitador se efectuó tras 1 minuto la separación de la fase inferior. La fase superior consistía en hexametildisilazano, que fue secado por adición de 4 g de sulfato de sodio anhidro y a continuación fue filtrado.

El grado de pureza según cromatografía en gas del producto así preparado fue de 87,5%; las impurezas consistían en hexametildisiloxano, que pudo ser separado por destilación.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de hexametildisilazano por reacción de trimetilclorosilano con amoníaco gaseoso y separación del cloruro de amonio formado, caracterizado porque en la reacción se utiliza hexametildisilazano en calidad de disolvente en una cantidad de por lo menos 1 parte en peso, referido a 1 parte en peso de trimetilclorosilano y el cloruro de amonio formado se separa por lavado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por cada parte en peso del trimetilclorosilano se utilizan por lo menos 1,5 partes en peso de hexametildisilazano.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro de amonio formado se separa por lavado con agua y a continuación se seca el hexametildisilazano.

4.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se dispone previamente hexametildisilazano y se introduce el trimetilclorosilano que ha de ser hecho reaccionar en total, con simultánea introducción de una cantidad por lo menos estequiométrica de amoníaco.

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HEXAMETILDISILAZANO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 DIC. 1976

CARLOS FERNANDEZ CANDELAR
P P

