

20 SET. 1978

ES

11
21

NUMERO	407322
FECHA DE PRESENTACION	25. FEB. 1978

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 08 406.6	26-2-77	R.F.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFF	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL REEMPLAZAMIENTO POR HALOGENO DE UN GRUPO AL OCHILO EN ALCOHILSILANOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		(HA Patente OZ 77.016)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Hans-Joachim Kötzsch, Dr. Rüdiger Draese y Dr. Hans-Joachim Vahlensieck.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-67.454)

MCS/.

POOR
QUALITY

1 La presente invención se refiere al desdo-
blamiento de un enlace de silicio y carbono mediante halo-
genuro de hidrógeno con formación de un enlace de silicio
y halógeno. El átomo de carbono unido al silicio es en es-
5 te caso componente de un grupo alcoholo, de tal manera que
con ayuda de este procedimiento es posible preparar haloge-
noalcohilsilanos a partir de alcoholilsilanos.

Se sabe ya, en el caso de tetralcohilsila-
nos separar un enlace de silicio y carbono con ayuda de ha-
10 logenuro de hidrógeno, si como catalizador se utilizan ca-
talizadores de Friedel y Crafts, especialmente cloruro de
aluminio anhidro. La utilización de este catalizador tiene
no obstante los siguientes inconvenientes: el cloruro de
aluminio es soluble en los cloroalcohilsilanos, de tal mane-
15 ra que a continuación de la reacción es necesaria una sepa-
ración del catalizador respecto del producto de reacción.
La separación por destilación choca con dificultades, porque
el catalizador permanece en forma de lodo o suspensión en el
producto de colas del sistema de aparatos de destilación y
20 al proseguir la destilación conduce continuamente a tapon-
amientos debido a una sublimación. Por ello, en este modo de
procedimientos se obtienen rendimientos de producto puro que
sólo se encuentran en aproximadamente 62 %. Asimismo la se-
paración del cloruro de aluminio por filtración choca con di-
25 ficultades; por esta razón se propuso ya asimismo precipitar
éste como un compuesto complejo con oxiclорuro de fósforo y
separarlo a continuación por filtración. Este modo de proce-
dimiento es complicado y da lugar a dos etapas de procedi-
miento adicionales.

30 Por ello existía la misión de hallar un pro-

1 procedimiento en el que el intercambio de halógeno de un grupo
alcoholo, que se encuentra junto al átomo de silicio, puede
efectuarse con ayuda de halogenuro de hidrógeno de tal mane-
ra que se obtenga directamente el deseado cloroalcohilsila-
5 no sin medidas de preparación complicadas. Además, en el caso
de procedimiento deseado deben de obtenerse rendimientos que
han de ser superiores 90% de cloroalcohilsilanos.

Como cumplimiento de esta misión se ha halla-
do ahora un procedimiento para el reemplazamiento por haló-
10 geno de un grupo alcoholo en alcohilsilanos de la fórmula
 $R_n Si R'_{4-n}$, en el que el alcohilsilano se hace reaccionar
con halogenuro de hidrógeno, con separación de un alcano en
presencia de un catalizador, que se caracteriza por el he-
cho de que se utiliza como catalizador óxido de aluminio.

15 En la fórmula $R_n Si R'_{4-n}$ R representa un radical alcoholo,
eventualmente sustituido con halógeno, con 1 a 8 átomos de
carbono, o un radical alcoholeno con 2 a 8 átomos de carbo-
no, R' representa un radical alcoholo con 1 a 10, preferen-
temente con 1 a 5, átomos de carbono, y n puede adoptar los
20 valores 0 ó 1 ó 2.

Con ayuda del catalizador según la invención
es posible efectuar la reacción con rendimientos casi cuan-
titativos; prácticamente no aparecen en absoluto reacciones
secundarias. El catalizador es insoluble en los productos de
25 reacción, de tal manera que es fácilmente posible la separa-
ción del cloroalcohilsilano deseado según métodos conocidos
en si.

Como catalizador sirve óxido de aluminio, que
puede utilizarse como producto sintético o como producto
30 existente en la naturaleza. En consecuencia de esto se pue-

1 den utilizar también según la invención como catalizadores
arcilla, corindón o minerales oxídicos de aluminio tales co
mo la mica. Naturalmente es requisito previo que el mineral
que contiene el óxido de aluminio no reaccione con haloge-
5 nuro de hidrógeno.

Los alcohilsilanos que pueden utilizarse co
mo sustancias de partida abarcan alcohilsilanos tanto no
sustituídos como también sustituídos; es esencial que por lo
menos un grupo alcohilo no esté sustituido. Como sustituyen
10 tes entran en consideración principalmente halógenos; sin
embargo, son también posibles por ejemplo grupos amino o car
bonilo.

También uno o dos de los grupos alcohilos pue
den estar sustituidos con un grupo alcohileno, tal como por
15 ejemplo el grupo vinilo o alilo. Ejemplos de compuestos que
caen bajo la mencionada definición son tetrametilsilano,
clorometiltrimetilsilano, tetraetilsilano, viniltrimetilsilano,
tetrapropilsilano, 3-cloropropiltrimetilsilano, tetra
butilsilano etc.

20 El halogenuro de hidrógeno preferido es cloruro
de hidrógeno. Se utiliza éste en cantidades estequiométricas,
es decir por cada mol de alcohilsilano un mol de cloruro de
hidrógeno. Se recomienda no obstante utilizar el alcohilsilano
en pequeño exceso (hasta un máximo de aproximadamente
25 10%).

La realización de la reacción se efectúa con-
venientemente mezclando homogéneamente las sustancias de par
tida y conduciendo continuamente esta mezcla a través del ca
talizador. El catalizador se encuentra en un lecho fijo o
30 en una capa fluidificada. La reacción que se desarrolla es

1 exotérmica. Se forma predominantemente solo el mono-cloro-
alcohol-alcohilsilano. No se observó la formación de diclo-
roalcohol-alcohilsilanos o de tricloroalcohol-alcohilsila-
nos, incluso con un exceso de halogenuro de hidrógeno.

5 El tiempo de permanencia sobre el cataliza-
dor puede ascenden entre un segundo y 70 minutos, y prefe-
rentemente oscila entre 12 segundos y 25 minutos. La mezcla
conducida sobre el catalizador pueda presentarse en estado
de agregación tanto líquido como también gaseoso; sin embar-
10 go se presenta preferentemente en estado gaseoso. En este
caso es necesario eventualmente calentar el alcohilsilano
antes del mezclado y conducir la mezcla a través del catali-
zador a temperatura por encima del punto de ebullición del
alcohilsilano.

15 Las temperaturas de reacción pueden estar en-
tre -50°C y 240°C , preferentemente entre 0°C y 120°C . Pre-
ferentemente se eligen temperaturas que están por debajo de
la temperatura de ebullición del cloroalcohilsilano deseado,
si se trabaja con un lecho fijo de catalizador. En caso de
20 trabajarse en una capa fluidificada se recomienda mantener
una temperatura de reacción por encima del punto de ebulli-
ción del cloroalcohilsilano deseado.

Tanto los tiempos de permanencia como también
la temperatura de reacción se eligen según la estructura de
25 la correspondiente sustancia de partida. Por ejemplo, el te-
trametilsilano reacciona ya con tiempo de permanencia rela-
tivamente corto y/o temperaturas bajas con vigoroso despren-
dimiento de calor y rendimiento cuantitativo para formar tri-
metilclorosilano y metano, mientras que por ejemplo el tetra-
30 butilsilano a una temperatura de reacción baja requiere tiem

1 pos de permanencia mayores y/o temperaturas superiores pa-
ra la conversión cuantitativa. Sin embargo se eligen conve-
nientemente las condiciones de reacción de tal manera que
tenga lugar una conversión completa del cloruro de hidróge-
5 no, porque de este modo se simplifica el tratamiento.

El tratamiento de los productos de reacción se efectúa según métodos conocidos en sí. En general es posible y totalmente suficiente un tratamiento por destilación para obtener productos puros.

10 El reactor de lecho fijo o de capa fluidificada se estructura con ventaja como tubo cilíndrico, que se provee con una envoltura doble de temperatura regulada para el control de temperatura.

Según el procedimiento conforme a la inven-
15 ción pueden prepararse por ejemplo trimetilclorosilano, clo-
rometildimetilclorosilano, trietilclorosilano, vinildimetil-
clorosilano, tripropilclorosilano, 3-cloropropildimetilclo-
rosilano, tributilclorosilano etc. Estos productos han obte-
nido importancia considerable como reactivos para grupos pro-
20 tectores. Especialmente el trimetilclorosilano encuentra una
amplia utilización a escala industrial en la preparación de
penicilinas y cefalosporinas semisintéticas, para la modifi-
cación de sustancias inorgánicas y orgánicas y de polímeros
de alto peso molecular y en la preparación de silazanos. Es-
25 pecialmente no se disponía hasta ahora en cantidad suficien-
te de trimetilclorosilano, porque hasta ahora no existía
ningún método sintético económico para estos compuestos quí-
micos, ya que este producto sólo se obtenía como resultado
forzoso en pequeño volumen en el caso de la síntesis de
30 Rochow a escala industrial de clorosilanos sustituidos con

1 metilo.

Además, cloroalcoholclorosilanos, tales como por ejemplo el clorometildimetilclorosilano, se utilizan como agentes adhesivos en el sector de polímeros de alto peso molecular y materiales de carga.

Ejemplo 1

Como reactor sirve un tubo de envoltura doble de vidrio con diámetro interior de 40 mm, a través de cuya envoltura fluye agua de refrigeración, y que está lleno con aproximadamente 1,3 litros de gránulos de 3 mm de óxido de aluminio (altura de llenado 1.000 mm) como carga a granel de catalizador. La medición de la temperatura del catalizador se efectúa por medio de termómetros de resistencia y se pasa a un registrador escritor. Este reactor de lecho fijo se hace funcionar en sentido descendente, introduciéndose la mezcla de los dos componentes de reacción junto al extremo superior del reactor y evacuándose la mezcla de reacción junto al extremo inferior del reactor. A saber, el cloruro de hidrógeno gaseoso se dosifica por medio de un dosificador medidor de circulación y el silano asimismo en estado gaseoso se dosifica por medio de un dosificador medidor de circulación eventualmente calentado. Ambos componentes de reacción son conducidos después de los aparatos dosificadores a una conducción común y por medio de un matraz de 1 litro que sirve como recipiente mezclador, lleno con anillos de vidrio de 4 mm, eventualmente con temperatura regulada.

La mezcla de reacción que sale del reactor junto al extremo de base fluye dentro de un colector que lleva un refrigerante de reflujo. El colector recoge el producto

1 de reacción líquido que sale del refrigerante de reflujo y del reactor, mientras que el alcano contenido en el producto de reacción se conduce desde el extremo superior del refrigerante de reflujo a un gasómetro.

5 El ensayo se inicia mediante la puesta en marcha de la dosificación de cloruro de hidrógeno con una velocidad de circulación de 2,5 moles de HCl por hora. 2 a 3 minutos más tarde se pone en marcha la dosificación de silano con 2,6 moles de tetrametilsilano evaporado por hora, regulándose a 30°C la temperatura en la dosificación de silano y del recipiente mezclador. La carga del reactor corresponde por tanto a un tiempo de permanencia de 38 segundos (calculado sobre el tubo vacío).

15 La reacción exotérmica se inicia inmediatamente, ajustándose una temperatura del catalizador de aproximadamente 50 a 75°C. El producto líquido de reacción se separa en el colector de líquido, bajo el refrigerante de reflujo que trabaja a -42°C, mientras que en el gasómetro se recoge el metano formado durante la reacción.

20 Durante un período continuo de funcionamiento de 272 horas se obtienen 72,52 kg de trimetilclorosilano (punto de ebullición 57°C) y 16,4 m³ en condiciones normales de metano (aproximadamente 10,9 kg). La conversión de cloruro de hidrógeno utilizado es cuantitativa. Mediante destilación se recuperan y aíslan 2,36 kg de tetrametilsilano (punto de ebullición 26°C), que se introduce nuevamente en el procedimiento. El consumo total de sustancias de partida asciende a 59,84 kg de tetrametilsilano y a 24,8 kg de cloruro de hidrógeno, de tal manera que el rendimiento de trimetilclorosilano, referido a tetrametilsilano, asciende a 98,2 % y,

25
30

1 referido a cloruro de hidrógeno, asciende a 98,4 %. Como
único producto secundario aparecen aproximadamente 0,2 %
de tetraclorosilano.

Ejemplo 2

5 Análogamente al ejemplo 1, en un reactor con
25 mm de diámetro interior, que está lleno con aproxima-
damente 0,25 litros de gránulos de 3 mm de óxido de aluminio
(altura de llenado 1.000 mm), durante un período continuo
de funcionamiento de 90 horas en caso de carga con una mez-
10 cla de 2,5 moles de cloruro de hidrógeno y 2,6 moles de te-
trametilsilano por hora correspondientes a un tiempo de per-
manencia de aproximadamente 14 segundos, ajustándose una tem-
peratura del catalizador de aproximadamente 68 a 87°C, se
obtienen 24,4 kg de trimetilclorosilano y 5,4 m³ en condicio-
15 nes normales de metano (aproximadamente 3,6 kg). La conver-
sión de cloruro de hidrógeno es asimismo cuantitativa. Apro-
ximadamente 800 g de tetrametilsilano se recuperan y aíslan
por destilación y se vuelven a utilizar. Como único producto
secundario se hallan asimismo aproximadamente 0,2 % de tetra-
20 clorosilano.

Ejemplo 3

Análogamente al ejemplo 1 se utilizan 1 mol/ho-
ra de cloruro de hidrógeno y 1,03 moles/hora de clorometil-
trimetilsilano (punto de ebullición 98°C). La dosificación
25 de silano y del recipiente mezclador está regulada en este
caso a una temperatura de 103°C, y el reactor a 100°C. El
tiempo de permanencia asciende a aproximadamente 2 minutos.
Se ajusta una temperatura de catalizador comprendida entre
133°C y 147°C.

30

Durante un período continuo de funcionamiento

1 de 12 horas se obtienen 1.682 g de clorometildimetilcloro-
silano (punto de ebullición 114°C) y aproximadamente 270
litros en condiciones normales (aproximadamente 190 g). La
conversión de cloruro de hidrógeno es cuantitativa. Aproximadamente 37 g de clorometiltrimetilsilano se recuperan y
5 aíslan por destilación y se vuelven a utilizar. Aproximadamente 0,6 % de tetraclorosilano se forman como producto secundario. En total se consumen 1.477 g de clorometiltrimetilsilano y 438 g de cloruro de hidrógeno, de tal manera
10 que el rendimiento de clorometildimetilclorosilano, referido a clorometiltrimetilsilano, asciende a 97,7 % y, referido a cloruro de hidrógeno, asciende a 98 %.

Ejemplo 4

15 Análogamente al ejemplo 1 se utilizan 0,1 moles/hora de cloruro de hidrógeno y 0,11 moles/hora de 3-cloropropiltrimetilsilano (punto de ebullición 151°C). En este caso la dosificación de silano y del recipiente mezclador está regulada a una temperatura de 157°C , y el reactor está regulado termostáticamente a 150°C . El tiempo de permanencia
20 asciende a aproximadamente 19 minutos. Se ajusta una temperatura del catalizador comprendida entre 154°C y 161°C .

Durante un período continuo de funcionamiento de 20 horas se obtienen 334 g de 3-cloropropildimetilclorosilano (punto de ebullición 179°C) y aproximadamente 44,7 litros en condiciones normales de metano (aproximadamente 31 g).
25 La conversión de cloruro de hidrógeno es cuantitativa.

Aproximadamente 28 g de 3-cloropropiltrimetilsilano se recuperan y aíslan por medio de destilación y se vuelven a utilizar. Aproximadamente 0,5% de tetraclorosilano se forman como producto secundario. En total se consu-
30

1 -men 303 g de 3-cloropropiltrimetilsilano y 73 g de cloruro
de hidrógeno, de tal manera que el rendimiento de 3-cloro-
propildimetilclorosilano, referido a 3-cloropropiltrimetil-
silano, asciende a 97,5 %, y referido a cloruro de hidróge
5 no, asciende a 97,7 %.

Ejemplo 5

Análogamente al ejemplo 1 se utilizan 0,2 mo-
les/hora de cloruro de hidrógeno y 0,22 moles/hora de tetra-
-n-butilsilano (punto de ebullición 231°C). La dosificación
10 de silano y del recipiente mezclador está regulada en este
caso a una temperatura de 240°C, y el reactor a una tempera-
tura de 70°C. El tiempo de permanencia asciende a aproxima-
damente 10 minutos. Se ajusta una temperatura del cataliza-
dor comprendida entre 103°C y 108°C. El refrigerante de re-
15 flujo funciona a aproximadamente 12°C.

Durante un período de funcionamiento continuo
de 10 horas se obtienen 456 g de tri-n-butilclorosilano (pun-
to de ebullición 125-126°C) y aproximadamente 21,7 litros
en condiciones normales de n-butano (aproximadamente 56 g).
20 La conversión de cloruro de hidrógeno es cuantitativa.

Aproximadamente 55 g de tetra-n-butilsilano
se recuperan y aíslan por medio de destilación y se vuelven
a utilizar. Aproximadamente 0,2 % de tetraclorosilano se
forman como producto secundario.

25 En total se consumen 508 g de tetra-n-butilsil-
lano y 73 de cloruro de hidrógeno, de tal manera que el ren-
dimiento de tri-n-butilclorosilano, referido a tetra-n-butil-
silano, asciende a 93% y, referido a cloruro de hidrógeno,
asciende a 95 %.

30 Ejemplo 6

1 En la disposición de ensayo descrita en el
ejemplo 1 se cambia el reactor de lecho fijo por un reactor
de capa fluidificada con afluencia de la corriente desde
abajo. El reactor de capa fluidificada consta de un tubo de
5 envoltura doble, de 800 mm de altura, de vidrio de 50 mm de
diámetro, cuyo fondo de afluencia de corriente está formado
por un grifo de 3 mm dispuesto centralmente en el lugar más
bajo. El reactor de capa fluidificada está lleno con una ca
pa en reposo, de 360 mm de altura de corindón con un tamaño
10 de partículas de 0,1 a 0,2 mm y se regula la temperatura a
70°C en la envoltura doble. A igual temperatura trabajan la
dosificación de silano y el recipiente mezclador.

Análogamente al ejemplo 1 se conduce al reac
tor a través del fondo de afluencia de corriente una mezcla,
15 que consta de 4 moles de cloruro de hidrógeno y 4,1 moles de
tetrametilsilano por hora. Esta carga con aproximadamente
200 litros en condiciones normales/hora corresponde a una ve
locidad de afluencia de corriente de aproximadamente 2,9 cm/se
gundo (referido al tubo de reacción vacío). La capa fluidifi
20 cada se extiende en este caso a una altura de llenado de
aproximadamente 410 mm y adopta una temperatura de reacción
de aproximadamente 82°C. El tiempo de permanencia asciende
a aproximadamente 14 segundos. Durante un período de funcio
namiento continuo de 100 horas se obtienen 42,8 g de trime
25 tilclorosilano y 9,0 m³ en condiciones normales de metano
(aproximadamente 6,4 kg). La conversión de cloruro de hidró
geno utilizado es cuantitativa.

Mediante destilación se recuperan 0,31 kg de
tetrametilsilano para la nueva utilización.

30 El consumo total de sustancias de partida es-

1. asciende a 34,9 kg de tetrametilsilano y a 14,6 kg de cloruro de hidrógeno, de tal manera que el rendimiento de trimetil-clorosilano, referido a tetrametilsilano, asciende a 98,8 % y, referido a cloruro de hidrógeno, asciende a 98,4 %. Como
- 5 único producto secundario aparece aproximadamente 0,1 % de tetraclorosilano.

10

15

20

25

30

21117

1

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

1.^a.- Procedimiento para el reemplazamiento por halógeno de un grupo alcohol en alcohilsilanos de la fórmula general $R_n Si R'_{4-n}$, en la que R representa grupos alcohol, eventualmente sustituidos, o grupos alcoholeno, R' representa grupos alcohol y n puede ser = 0 ó 1 ó 2, por medio de halogenuro de hidrógeno y separación de un alcano en presencia de un catalizador, que se caracteriza por el hecho de que como catalizador se utiliza óxido de aluminio.

15

2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, que se caracteriza por el hecho de que los participantes en la reacción se ponen en contacto continuamente con el catalizador en tiempos de permanencia de un segundo a 70 minutos.

20

3.^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1.^a ó 2.^a, que se caracteriza por el hecho de que la reacción se efectúa en fase gaseosa a temperaturas de hasta 240°C.

25

4.^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1.^a a 3.^a, que se caracteriza por el hecho de que el catalizador está dispuesto en un lecho fijo.

30

5.^a.- Procedimiento según una de las reivindi-

1 laciones 1^a a 3^a, que se caracteriza por el hecho de que el catalizador se encuentra en una capa fluidificada.

6^a.- "PROCEDIMIENTO PARA EL REEMPLAZAMIENTO POR HALOGENO DE UN GRUPO ALCOHILO EN ALCOHILSILANOS".

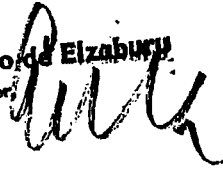
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25.FEB.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



10

15

20

25

30