

20 SET. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

| | | | |
|----|----|-----------------------|----|
| ES | 11 | NUMERO | A1 |
| | 21 | 467849 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |

PATENTE DE INVENCION

A1 467.849 781016 C O F 7/10

| | | | | | |
|----|--------------|-----------|---------------|----|------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| | 31 | NUMERO | | | |
| | | 15 851/77 | 15 abril 1977 | | INGLATERRA |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 61 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | CO7F | | |

| | |
|---|------------------------|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| "Procedimiento para la preparación de alcoximetilsilazanos" | |

| | |
|---------------------|-----------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| Th. Goldschmidt AG. | |

| | |
|--|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | |
| Goldschmidtstrasse 100, 4300 Essen, (Alemania) | |

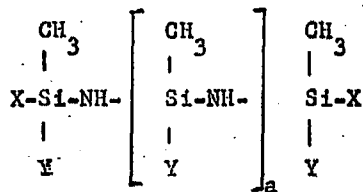
| | |
|---|---------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| Paul Bordin, Dr. Götz Koerner, Hans-Jürgen Patzke | |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

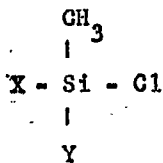
| | |
|---------------------------|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| Carlos Fernández Candelas | |

POOR
QUALITY

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general



5 en donde X es un grupo alcoxi, que se deriva de un alcohol primario o secundario con hasta 4 átomos de carbono y es preferiblemente el grupo metoxi, y los radicales Y son en cada caso iguales a X o significan un grupo metilo y a es 0 ó 1, por reacción con amoniaco de silanos de la fórmula general



10 en donde X e Y tienen los significados arriba indicados, utilizando un disolvente y separando del NH_4Cl los silazanos formados.

En la química orgánica preparativa, la reacción de siliación ha alcanzado una considerable importancia como reacción para la introducción de grupos protectores. Dado que esta reacción se realiza en condiciones cuidadosas y moderadas, es utilizada con frecuencia en el caso de reacciones de productos naturales, antibióticos u otros compuestos sensibles a la reacción.

15

Para la realización de reacciones de sililación se hace uso por lo general del hexametildisilazano o de derivados preparados a partir del mismo. Para la preparación del hexametildisilazano se necesita, sin embargo, trimetilclorosilano, que sólo resulta en cantidades secundarias en la síntesis de Rochow. Un aumento de la producción de trimetilclorosilano fracasa por el hecho de que los halógenosilanos formados en la cantidad predominante no pueden ser conducidos en esta cantidad a un aprovechamiento industrial. Por consiguiente, el hexametildisilazano está a disposición sólo en cantidad limitada, por lo que existe una necesidad de otros compuestos utilizables también para la sililación, que puedan ser preparados a partir de halógenosilanos más fácilmente accesibles. Ejemplos de tales compuestos utilizables son los alcoximetilsilazanos de la fórmula mencionada al comienzo.

Es sabido preparar estos compuestos por reacción de dimetilalcoxilclorosilano o de metildialcoxilclorosilano con amoníaco en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo n-hexano o cloruro de metileno. El dimetilalcoxilclorosilano es obtenido a partir de dimetildiclorosilano por reacción con un alcohol, escogiéndose la proporción cuantitativa en la reacción de modo tal que sólo un radical Cl sea cambiado por el grupo OR. El metildialcoxilclorosilano es obtenido a partir de metiltriclorosilano también por reacción con un alcohol, escogiéndose la proporción cuantitativa, en el caso de la reacción, de manera tal que dos radicales Cl sean cambiados por el grupo OR, pudiendo ser deseable un pequeño exceso de alcohol, con el fin -

de mantener lo más bajo posible el contenido de metildicloroalcoxisilanos.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con el in
vento se emplean los dimetilalcoxíciclorosilanos o metildialcoxícicloro-
5 silanos que constituyen productos brutos de la reacción entre dime-
tildiclorosilano o metiltriclorosilano y los correspondientes alcoho
les. Tales productos brutos contienen la mayor parte de las veces -
cantidades elevadas de dimetildialcoxísilanos y metiltrialcoxísilanos.

La utilización de disolventes inertes en la preparación -
10 de dialcoxitetrametildisilazano o tetraalcoxídimetildisilazano pare-
ció hasta ahora necesaria, toda vez que el cloruro de amonio formado
en la reacción, sin utilización de cantidades suficientes de disol-
vente, dificulta o impide una agitación a fondo de la mezcla de reac-
ción: El cloruro de amonio precipita en tal caso en forma muy volumi-
15 nosa y perjudica adicionalmente el transcurso de la reacción, por el
hecho de ocluir o incluir los silanos de partida.

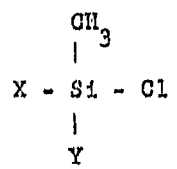
La utilización conjunta de disolventes perjudica no obs-
tante el tratamiento del producto de reacción, dado que para la sepa-
ración respecto del dialcoxitetrametildisilazano y tetraalcoxídimetil-
20 disilazano, también destilables, se necesita una destilación fraccio-
nada. Además de ello el disolvente disminuye forzosamente el rendi-
miento de producción en un sistema de aparatos de tamaños previamen-
te establecidos.

El presente invento se basa en la misión de evitar las -
25 desventajas antes descritas y encontrar un procedimiento, con el cual

se puedan preparar silazanos de la fórmula mencionada al comienzo, -
sin utilizar disolventes ajenos al sistema, con un elevado rendimien-
to de espacio - tiempo. Además de ello, el cloruro de amonio, que re-
sulta como subproducto en la reacción, debe formarse en lo posible en
5 forma de cristales gruesos, para que la carga de reacción pueda ser -
agitada con facilidad y al mismo tiempo se evite el peligro de la inclu-
sión u oclusión de productos de reacción que no hayan reaccionado.

Estas misiones son resueltas por medio del procedimiento se-
gún el invento. Este está caracterizado porque, en calidad de disol-
10 ventes, se utilizan los silazanos de la fórmula general indicada, y a
continuación se separa por lavado con agua el cloruro de amonio forma-
do o se separa por destilación el disilazano respecto del cloruro de
amonio o se separan entre sí mediante centrifugación cloruro de amo-
nio y disilazano.

15 Un procedimiento preferido está caracterizado por el hecho
de que se dispone previamente un silazano de la fórmula antes mencio-
nada, que eventualmente pueda contener dimetildialcoxisilano o metil-
trialcoxisilano, se introduce amoniaco gaseoso hasta la saturación, y
después de ello, continuando la introducción de amoniaco, se añade un
20 silano de la fórmula general



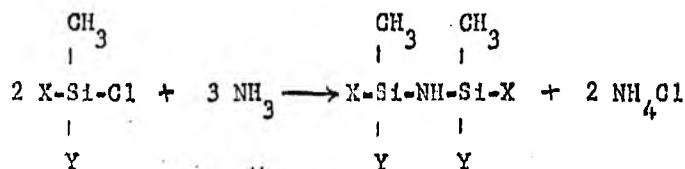
en donde X e Y tienen los significados arriba indicados, siendo la -
proporción molar de amoniaco : silano de al menos 1,5 : 1 y no sobre-
pasando la temperatura de reacción los 90°C, luego se separa por des-

tilación el silano eventualmente no reaccionado, y a continuación el cloruro de amonio formado se separa por lavado con agua o el silazano resultante se separa por destilación del cloruro de amonio.

Preferiblemente, se dispone previamente silazano como máximo en la cantidad que corresponde a la cantidad de silazano que se ha de formar, La cantidad mínima de silazano a disponer previamente depende de las particularidades de los aparatos. En lo esencial es determinada por la cantidad mínima que pueda ser hecha circular todavía intensamente y agitada a fondo en un recipiente con el equipo agitador existente.

Con el fin de acelerar y garantizar la saturación con amoníaco del silazano previamente dispuesto, se aconseja introducir amoníaco manteniendo una ligera sobrepresión en el disilazano. Se ha mostrado que es suficiente para ello una sobrepresión de amoníaco de alrededor de 100 a 200 mm de Hg. En el silazano saturado con amoníaco se introducen al mismo tiempo amoníaco y silano adicional. Durante la reacción se libera calor. Por refrigeración de la mezcla de reacción se procura que la temperatura no exceda de 90°C, preferiblemente de 75°C, con el fin de evitar una descomposición y una sublimación del cloruro de amonio. Esto es importante, especialmente toda vez que el cloruro de amonio que se sublima obstruye las conducciones tubulares y la descomposición del cloruro de amonio conduce a la formación de subproductos indeseables.

La proporción molar de amoníaco:silano debe ser por lo menos de 1,5 : 1, correspondientemente a la ecuación de reacción:



Es deseado un exceso de amoniaco; sin embargo ha de evitarse un exce
so del halógenosilano.

El amoniaco y el silano se introducen entonces en el reci
5 piente de reacción, hasta tanto que el recipiente de reacción haya -
alcanzado un grado de llenado máximo, que todavía admita el tratamien
to de la mezcla de reacción. El silano que eventualmente no ha reac
cionado es separado entonces por destilación desde la mezcla de reac
ción, no debiendo sobrepasarse temperaturas de 90°C y, preferiblemen
10 te, de 75°C. Si el punto de ebullición del silano a presión normal -
se encuentra en o por encima de esta temperatura, la presión debe -
ser correspondientemente disminuída durante la destilación.

El tratamiento ulterior del producto de reacción puede -
efectuarse separando el cloruro de amonio por lavado con agua desde
15 la mezcla de reacción o separando total o parcialmente por destila
ción del cloruro de amonio el silazano formado o también separando -
por centrifugación el cloruro de amonio.

La separación por lavado del cloruro de amonio puede efec
tuarse con agua, con amoniaco diluido o con soluciones salinas. Con
20 el fin de impedir que el disilazano formado sea atacado en este caso
por hidrólisis, se aconseja mantener la temperatura, durante la sepa
ración por lavado lo más baja que sea posible. Además de ello la mez

cla de producto/agua no deberá ser agitada demasiado intensamente durante la separación por lavado, ya que de este modo se aumenta el peligro de hidrólisis. Si, tal como se ha expuesto precedentemente, el cloruro de amonio es separado por lavado con agua, en la precedente separación por destilación del dimetilalcoxilclorosilano o del metil-

5 dialcoxilclorosilano no reaccionados hay que procurar cuidadosamente que los halógenosilanos contenidos en la mezcla de reacción sean eliminados cuantitativamente, con el fin de evitar reacciones de hidrólisis y por consiguiente la formación de subproductos en la mezcla -

10 de reacción.

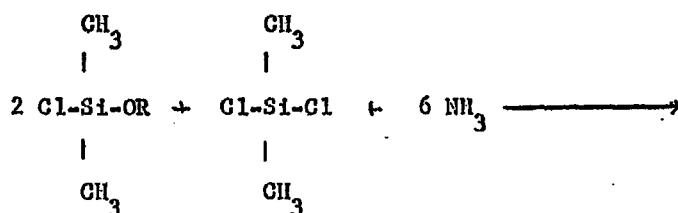
El silazano liberado del cloruro de amonio mediante separación por lavado puede ser secado entonces de modo en sí conocido - y usual, por ejemplo con sulfato de sodio libre de agua de cristalización o con ayuda de tamices moleculares.

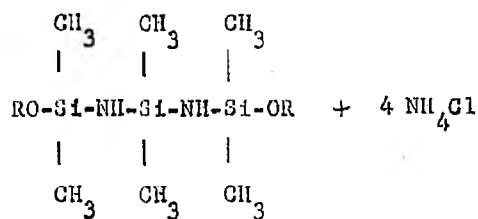
15 Si el silazano es separado del cloruro de amonio por destilación, hay que procurar de nuevo que la destilación se realice a una temperatura que no exceda de 90°C, preferiblemente de 75°C. Para mantener la deseada temperatura de destilación ha de disminuirse de modo correspondiente la presión.

20 El cloruro de amonio puede, sin embargo, ser separado también por medio de una centrifuga. Esto puede realizarse constantemente durante la reacción, siendo devuelto entonces el filtrado de modo continuo al reactor, o después de haber reaccionado totalmente los - clorosilanos con el NH_3 .

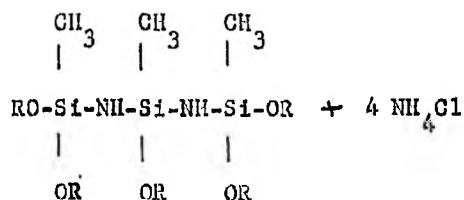
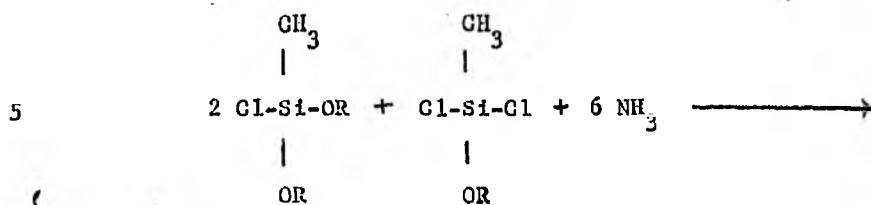
25 El procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a ca-

bo convenientemente en circuito cerrado. Una parte del silazano formado es utilizada en la siguiente carga de reacción nuevamente como disolvente inherente a la reacción. A este silazano se puede añadir el destilado, que se había obtenido en una precedente reacción durante la eliminación del silano que no había reaccionado. Si se ha utilizado para la reacción un dimetilalcoxilclorosilano o metildialcoxilclorosilano bruto que todavía contiene porciones de dimetildiclorosilano y dimetildialcoxisilano o metilalcoxidiclorosilano y metiltrialcoxisilano, las porciones del dimetildialcoxisilano o metiltrialcoxisilano también se encuentran en este destilado. Una ventaja del procedimiento según el invento consiste en que se puede utilizar dimetilalcoxilclorosilano o metildialcoxilclorosilano bruto, que ha sido obtenido por reacción de dimetildiclorosilano con cantidades casi equimolares de alcohol o de 1 mol de metiltriclorosilano con aproximadamente 2 moles de alcohol, sin destilación fraccionada del producto del procedimiento. Si en el dimetilalcoxilclorosilano bruto existe dimetildiclorosilano, se forma a partir de esto 1,5-dialcoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano de acuerdo con la ecuación





Si en el metildialcoxyciclorosilano bruto está contenido metilalcoxi-diclorosilano, a partir de esto se forma 1,1,3,3,5,5-hexaalcoxi-1,3,5-trimetiltrisilazano de acuerdo con la ecuación



Estos trisilazanos son utilizables también como agentes de sililación y por consiguiente no constituyen ninguna impureza que perjudique la posibilidad de utilización del producto del procedimiento.

Resultó sorprendente que se pudiera realizar la síntesis -
de los silazanos mencionados sin ningún disolvente inerte ajeno al -
sistema, y que se obtuviese una mezcla de reacción bien susceptible
de ser tratada. No podía preverse que en la papilla de sales tuviera
5 lugar una reacción térmicamente útil, cuando sólo se procura de su
buen mezclado a fondo. Era además sorprendente que el producto final
pudiera ser separado de esta papilla salina mediante lavado con agua
sin hidrólisis digna de mención, o que el producto final pudiera ser
separado por destilación de la sal con intensa tendencia a la subli-
10 mación, que además es capaz de incluir y ocluir el producto final. -
En el intento de separar el producto final por filtración, se obtie-
ne por el contrario sólo un rendimiento muy escaso. Queda tras de sí
una papilla salina que ocluye o incluye firmemente la cantidad prin-
cipal del producto final. A este respecto, es también sorprendente -
15 el hecho de que el cloruro de amonio pueda ser separado por centrfu
gación.

Se ha comprobado especialmente de modo sorprendente que -
el cloruro de amonio que resulta como subproducto está entonces en -
forma de cristales gruesos, si se dispone previamente el silazano co
20 mo disolvente inherente a la reacción y se procura que la reacción -
del silano con amoniaco se efectue en cantidades al menos equimola-
res, pero preferiblemente con un cierto exceso de amoniaco. No era -
previsible para el técnico en la materia que, a diferencia de otros
disolventes utilizados hasta ahora, los silazanos mencionados tuvie-

ran estas propiedades de influencia sobre la cristalización, con respecto al cloruro de amonio.

El procedimiento según el invento es explicado todavía con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

5 El dimetilalcoxilclorosilano necesario en los ejemplos 1 - 3 fue obtenido a partir de dimetildiclorosilano por reacción con el correspondiente alcohol, empleándose por cada mol de dimetildiclorosilano también 1 mol de alcohol. A continuación se va a describir brevemente esta síntesis: En el recipiente de reacción se dispuso previamente dimetildiclorosilano. A continuación, con agitación, se 10 añadió gota a gota en el espacio de 2 horas el alcohol correspondiente. La temperatura de colas desciende en este caso a aproximadamente 0°C. Después de ello se calentó lentamente hasta una temperatura de colas de 60°C y esta temperatura se mantuvo durante una hora. Tras enfriar se vació el dimetilalcoxilclorosilano preparado de este modo. 15

De igual manera a como se acaba de describir, se preparó el metildietoxilclorosilano también necesario como producto de partida. En tal caso se hizo reaccionar 1 mol de metiltriclorosilano con 20 2,2 moles (10 % de exceso) de etanol.

Ejemplo 1.

En un reactor refrigerado con agua (volumen útil 4 litros) se dispusieron previamente 300 g de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano (composición determinada por cromatografía en gases: 1,2 %

de dimetoxidimetilsilano, 93,0 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametil-
disilazano, 5,0 % de 1,5-dimetoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano)
y 300 g de destilado (composición determinada por cromatografía en -
gases: 4,0 % de dimetilmetoxiclorosilano, 88,2 % de dimetoxidimetil-
5 silano, 7,8 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano). Después
de ello se puso el recipiente bajo vacío y a continuación se introdu-
jo amoníaco en la fase líquida con agitación a través de un tubo de
inmersión, hasta que se ajustó una sobrepresión de amoníaco de apro-
ximadamente 150 mm de columna de mercurio. Después de ello se efec-
10 tuó a través de un embudo de goteo, durante 4 horas, la adición de -
1.000 g de dimetilmetoxiclorosilano (composición determinada por cro-
matografía en gases: 6,2 % de dimetildiclorosilano, 82,7 % de dime-
tilmetoxiclorosilano, 8,3 % de dimetildimetoxisilano), introduciendo
se al mismo tiempo una cantidad de amoníaco siempre equivalente al -
15 dimetilmetoxiclorosilano. Para la adición dosificada del dimetilmeto-
xiclorosilano se aplicó al embudo de goteo una sobrepresión de nitró-
geno de aproximadamente 250 mm de columna de mercurio. Durante toda
esta fase se mantuvo una sobrepresión de amoníaco de 150-200 mm de -
columna de mercurio. La temperatura interior subió hasta 56°C. Des-
20 pués de que se hubo añadido gota a gota la totalidad de dimetilmeto-
xiclorosilano, se agitó durante 30 minutos más bajo la sobrepresión
de amoníaco mencionada. Esta sobrepresión de amoníaco fue mantenida
también durante la subsiguiente fase de enfriamiento hasta la tempe-
ratura ambiente. Después de la ventilación del reactor, a una tempe-
25 ratura interna de 18°C con agitación se efectuó la adición de 1.290

g de agua. Luego, la mezcla fue agitada durante 2 minutos. Tras dete-
ner 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 producto remanente contenía peque-
5 ñas cantidades de agua. Por incorporación de 14 g de sulfato de sodio
anhidro se secó la fase de producto y a continuación se filtró. Se
obtuvieron 1.345 g de producto.

Este producto tenía la siguiente composición determinada
por cromatografía en gases:

10 25,4 % de dimetoxidimetilsilano;
 1,3 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisiloxano;
 60,8 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3,-tetrametildisilazano;
 10,3 % de 1,5-dimetoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano;
 2,2 % de otros compuestos.

15 El producto final tenía una proporción de sustancia acti-
va silazano de 71,1 %. El rendimiento de Si en sustancias activas
era por consiguiente de 93,2 % de la teoría, referido al dimetildi-
clorosilano y al dimetilmetoxiclorosilano empleados.

Ejemplo 2.

20 En un reactor refrigerado con agua (volumen útil 3 litros)
se dispusieron previamente 300 g de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildi-
silazano (composición determinada por cromatografía en gases: 1,2 %
de dimetoxidimetilsilano, 93,0 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametil-
disilazano, 5,0 % de 1,5-dimetoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano).
25 Luego el recipiente se puso bajo vacío y tras de ello se introdujo
amoníaco en la fase gaseosa con agitación a través de un tubo de in-

mersión, hasta que se estableció una sobrepresión de amoniaco de -
aproximadamente 150 mm de columna de mercurio. Después de ello se efec-
tuó a través de un embudo de goteo, durante 5 horas, la adición de -
1.000 g de dimetilmtoxíclorosilano (composición determinada por cro-
5 matografía en gases: 6,2 % de dimetildiclorosilano, 82,7 % de dime-
tílmtoxíclorosilano, 8,3 % de dimetildimetoxisilano) introduciéndose
se al mismo tiempo una cantidad de amoniaco siempre equivalente al -
dimetilmtoxíclorosilano. Para la adición dosificada del dimetilmto-
xíclorosilano se aplicó al embudo de goteo una sobrepresión de nitró-
10 geno de aproximadamente 250 mm de columna de mercurio. Durante toda
esta fase se mantuvo una sobrepresión de amoniaco de 150-200 mm de -
columna de mercurio. La temperatura interior subió hasta 58°C. Des-
pués de que se hubo añadido gota a gota todo el dimetilmtoxíclorosí-
lano, se agitó durante 30 minutos más bajo la sobrepresión de amonia-
15 co mencionada. Durante estos 30 minutos no se refrigeró.

A continuación se retiraron 78 g de la mezcla de reacción
por simple destilación. Esta destilación se comenzó con una depre- -
sión de 100 mm de columna de mercurio, que fue disminuída hasta el -
final a 80 mm de columna de mercurio. Durante la destilación la tempe-
20 ratura interior fué como máximo de 75°C.

El destilado tenía la siguiente composición determinada -
por cromatografía en gases:

5,1 % de dimetilmtoxíclorosilano;
80,2 % de dimetoxídimetilsilano;
25 14,7 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano.

Después de terminada la destilación, la mezcla de reacción fue enfriada a 22°C, siendo alimentado el reactor simultáneamente con NH₃, hasta que se estableció una sobrepresión de amoníaco de aproximadamente 150 mm de columna de mercurio. Después de la ventilación del reactor se efectuó con agitación la adición de 1.283 g de agua. Luego la mezcla fue agitada 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 producto remanente contenía pequeñas cantidades de agua. Por incorporación de 11 g de sulfato de sodio anhidro, aquella fue secada y a continuación filtrada. Se obtuvieron 976 g de producto.

Este producto tenía la siguiente composición determinada por cromatografía en gases:

- 2,2 % de dimetoxidimetilsilano;
- 1,2 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisiloxano;
- 79,4 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano;
- 14,2 % de 1,5-dimetoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano;
- 3,0 % de otros compuestos;

El rendimiento de Si en silazanos apropiados para sililaciones fue por consiguiente de 93,9 % de la teoría referido al dimetildiclorosilano y al dimetilmetoxiclorosilano empleados. De nuevo esta incluido el destilado ya que éste es utilizado renovadamente en la siguiente carga de reacción como disolvente inherente a la reacción.

Ejemplo 3

En un reactor refrigerado con agua (volumen útil 3 litros) se dispusieron previamente 300 g de 1,3-di-n-butoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano (composición determinada por cromatografía en gases: -
5 4,6 % de di-n-butoxidimetilsilano, 95,4 % de 1,3-di-n-butoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano) y 300 g de destilado (composición determinada por cromatografía en gases: 2,0 % de dimetil-n-butoxiclorosilano, -
98,0 % de di-n-butoxidimetilsilano). Luego se puso el recipiente bajo vacío y se introdujo amoníaco en la fase líquida con agitación a
10 través de un tubo de inmersión, hasta que se estableció una sobrepresión de amoníaco de aproximadamente 150 mm de columna de mercurio. -
Después de ello, a través de un embudo de goteo, se añadieron durante 3 horas 1.000 g de dimetil-n-butoxiclorosilano (composición determinada por cromatografía en gases: 3,1 % de dimetildiclorosilano, - -
15 83,8 % de dimetil-n-butoxiclorosilano, 12,5 % de dimetildi-n-butoxisilano), siendo introducida al mismo tiempo una cantidad de amoníaco siempre equivalente al dimetil-n-butoxiclorosilano. Por lo demás se procedió análogamente al ejemplo 2. El cloruro de amonio formado fue separado por lavado con 963 g de agua. Después del secado con sulfato de sodio anhidro y subsiguiente filtración se obtuvieron 1418 g -
20 de producto.

Este producto tenía la siguiente composición determinada por cromatografía en gases:

30,0 % de di-n-butoxidimetilsilano;
25 0,6 % de 1,3-di-n-butoxi-1,1,3,3-tetrametildisiloxano;

63,2 % de 1,3-di-n-butoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano;
5,8 % de 1,5-di-n-butoxi-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisilazano;
0,4 % de otros compuestos.

El producto final tenía una porción de sustancia activa -
5 de 69 % en silazanos. El rendimiento de Si en sustancias activas era
por consiguiente de 96,3 % de la teoría, referido al dimetildicloro-
silano y al dimetil-n-butoxiclorosilano empleados.

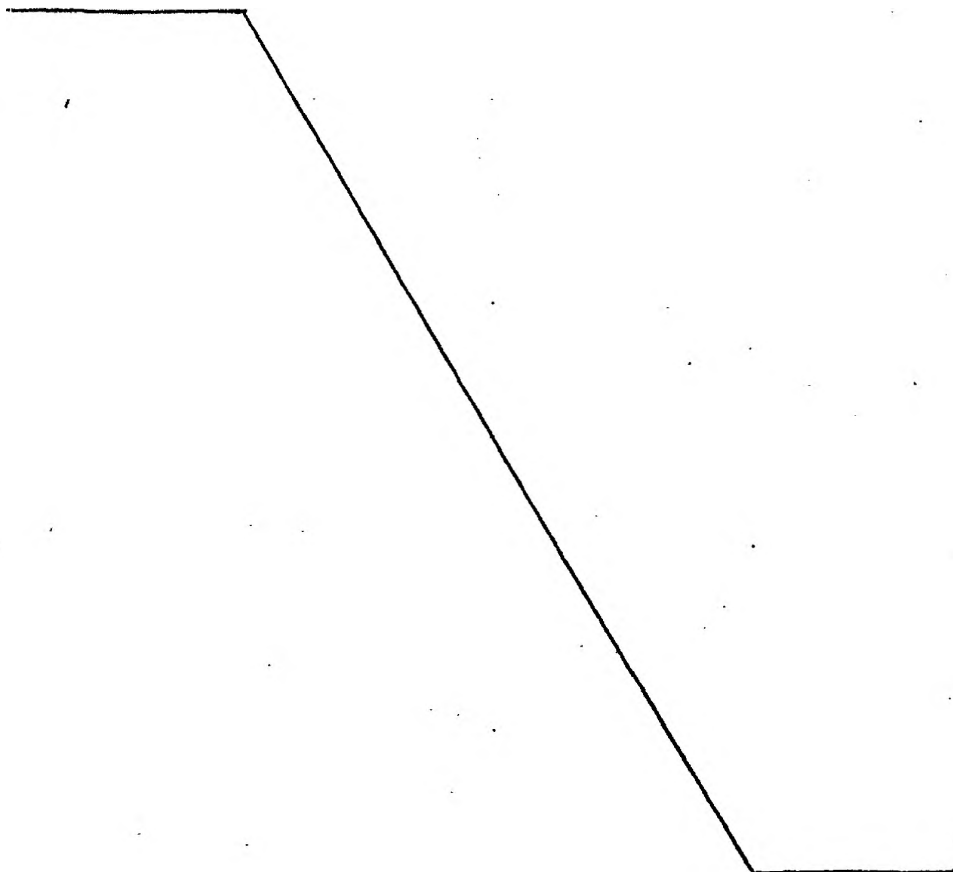
Ejemplo comparativo

En un reactor (volumen 3 litros) refrigerado con agua, se
10 dispusieron previamente 1.200 g de dimetilmetoxiclorosilano (composi-
ción determinada por cromatografía en gases: 4,4 % de dimetildicloro-
silano, 84,2 % de dimetilmetoxiclorosilano, 10,2 % de dimetildimeto-
xisilano). Luego se puso el recipiente bajo vacío y después de ello
se introdujo amoníaco en la fase líquida con agitación, a través de
15 un tubo de inmersión, hasta que se estableció una sobrepresión de amo-
niaco de aproximadamente 150 mm de columna de mercurio. La temperatu-
ra interior subió hasta 75°C. Después de que se hubieron introducido
180 g de amoníaco en el espacio de 8 horas, es decir con 75 % de la
teoría, se acumuló con mucha rapidez una mayor sobrepresión de amonia-
20 co. Se absorbió NH_3 solamente con mucha lentitud. El contenido del re-
actor ya no se movía más, a pesar de que funcionaba el agitador. -
La mezcla resultante de producto y cloruro de amonio ya no fue co- -
rriectamente mezclada a fondo. Se puso bajo vacío y se retiró destila-
do. Después de que se hubieron retirado 190 g, el agitador permane-
25 ció quieto. En los sistemas de conducciones se habían depositado - -

grandes cantidades de cloruro de amonio, lo cual habia conducido a -
obstrucciones. Por consiguiente, ya no se garantizaba un trabajo co-
rrecto. Los 190 g de destilado tenfan la siguiente composición deter-
minada por cromatografía en gases:

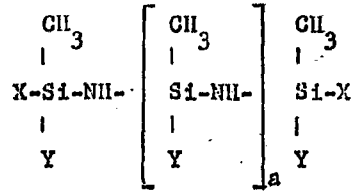
- 5 29,0 % de dimetoxidimetilsilano;
 60,7 % de dimetilmetoxiclorosilano;
 9,5 % de 1,3-dimetoxi-1,1,3,3-tetrametildisilazano.

 Por lo tanto, ya no se pudo obtener un rendimiento razona-
ble del producto final descado. En el tratamiento por lavado con - -
10 agua del residuo de la destilación apareció una total hidrólisis del
 silazano.

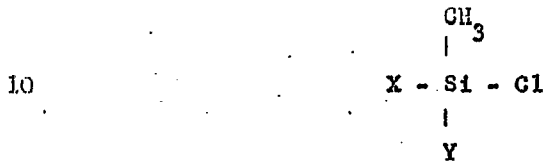


REIVINDICACIONES

12.- Procedimiento para la preparación de alcoximetilsilazanos de la fórmula general



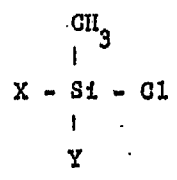
5 en donde X es un grupo alcoxi, que se deriva de un alcohol primario o secundario con hasta 4 átomos de carbono y es preferiblemente el grupo metoxi, y los radicales Y son en cada caso iguales a X o significan un grupo metilo y a es 0 ó 1, por reacción con amoniaco de silanos de la fórmula general



en donde X e Y tienen los significados arriba indicados, utilizando un disolvente y separando del NH_4Cl los silazanos formados, caracterizado porque como disolventes se utilizan los silazanos de la fórmula general indicada y a continuación se separa por lavado con agua el cloruro de amonio formado, o se separa por destilación el disilazano respecto del cloruro de amonio, o se separan entre sí por centrifugación cloruro de amonio y disilazano.

15

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se dispone previamente un silazano de la fórmula general antes mencionada, que eventualmente puede contener dimetildialcoxisilano o metiltrialcoxisilano, se introduce amoniaco gaseoso hasta la saturación y después de ello, continuando la introducción de amoniaco, se añade un silano de la fórmula general .



en donde X e Y tienen los significados arriba indicados, siendo la proporción molar de amoniaco : silano de al menos 1,5 : 1 y no excediendo de 90°C la temperatura de reacción, luego se separa por destilación el silano, que eventualmente no ha reaccionado y a continuación se separa por lavado con agua el cloruro de amonio formado, o se separa por destilación respecto del cloruro de amonio el silazano formado.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, referido al silazano a formar, se dispone como máximo la misma cantidad de este compuesto en calidad de disolvente, pero se utiliza por lo menos una cantidad de silazano tal que la mezcla de reacción pueda ser agitada.

4a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se separa por destilación desde la mezcla de

reacción el silano no reaccionado a una temperatura $\leq 90^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\leq 75^{\circ}\text{C}$.

5 5a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se separa por destilación el silazano formado - respecto del cloruro de amonio a una temperatura $\leq 90^{\circ}\text{C}$ preferiblemente $\leq 75^{\circ}\text{C}$.

6a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se utiliza una mezcla de silanos, en la que está contenida una cantidad menor del silano de la fórmula



7a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOXIMETILSILAZANOS"

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

Madrid, 14 MAR. 1978

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
PP

