

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 727**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05731644 .0**

96 Fecha de presentación: **04.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1758912**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54 Título: **PREPARACIÓN DE ÉSTERES DE ORGANOSILANO.**

30 Prioridad:
26.05.2004 DE 102004025766

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**MÜH, Ekkehard;
RAULEDER, Hartwig y
KLEIN, Harald**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 727 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de ésteres de organosilano

La presente invención se refiere a un proceso específico para preparar ésteres de organosilano.

5 Los ésteres de organosilano son sustancias que tienen usos muy variados, p. ej., en composiciones protectoras de construcción para impermeabilizar superficies o para interconectar elementos estructurales, entre otros muchos.

Con miras a sus aplicaciones, las especificaciones de los ésteres de organosilano se deben ajustar a unos requisitos cada vez más rigurosos.

10 Se sabe desde hace tiempo que los organohalosilanos se pueden esterificar empleando habitualmente alcohol o glicol en exceso. Sin embargo, uno de los problemas más frecuentes es que el éster de organosilano producido forma azeótropos con el alcohol esterificante o el glicol esterificante, lo cual dificulta extremadamente o incluso imposibilita el aislamiento del éster de organosilano con una pureza satisfactoria y en una escala económica.

15 DE 197 55 597 A1 describe una reacción bifásica en la que disolventes apolares que son inmiscibles con el alcohol esterificante en la reacción de esterificación aportan ventajas, en particular, en lo que respecta a una mejor eliminación del haluro de hidrógeno formado y una temperatura de reacción menor. Desafortunadamente, no se hace mención sobre los azeótropos ni sobre la prevención de la formación de un azeótropo. Otro inconveniente es que en este proceso sólo es posible utilizar disolventes que son inmiscibles con el alcohol utilizado en la reacción en las condiciones de reacción prevalentes. Esto quiere decir que las reacciones son siempre reacciones en la interfase que son inconvenientes en comparación con las reacciones en una fase homogénea.

20 DE 199 41 283 A1 se refiere a un proceso para preparar un alcoxisilano con un contenido bajo de ácido clorhídrico o que está esencialmente exento de ácido clorhídrico, que comprende: hacer reaccionar un clorosilano con un alcohol en una fase exenta de agua y disolvente para formar una mezcla de producto que contiene alcoxisilano y ácido clorhídrico residual, con la eliminación del cloruro de hidrógeno resultante de la mezcla del producto; añadir después una cantidad de amoníaco líquido o gaseoso correspondiente con un exceso estequiométrico en función del contenido de ácido clorhídrico para formar una mezcla de producto que contiene amoníaco; tratar el producto que contiene amoníaco a una temperatura de entre 10 y 50 °C, en la que el amoníaco y el ácido clorhídrico se neutralizan, para formar un producto crudo; y, opcionalmente, separar posteriormente la sal formada en el curso de la neutralización del producto crudo y recuperar el alcoxisilano destilando el producto crudo, p. ej., ejemplo 3.

WO 97/18219 describe el uso de un tetraetoxisilano (TEOS) purificado en DQV para formar capas de SiO₂ sobre un sustrato.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un producto que es adecuado para utilizar en la industria electrónica como precursor para producir una capa o una película con una constante dieléctrica definida.

35 Sorprendentemente, se ha descubierto que se pueden resolver estos problemas en la preparación de un éster de organosilano a partir de un organohalosilano y un alcohol o glicol de forma ventajosa empleando la ayuda específica de un adyuvante de la síntesis o destilación, en particular, un hidrocarburo. El adyuvante de la síntesis o destilación añadido puede ser miscible, inmisible o parcialmente miscible (intervalo de inmiscibilidad) con el alcohol esterificante o el glicol esterificante. El uso del adyuvante de la síntesis o la destilación proporciona, después de la reacción entre un organohalosilano y un alcohol, una mezcla que comprende un éster de organosilano, alcohol y adyuvante de la síntesis o destilación que se puede separar posteriormente, después del ajuste específico del contenido del adyuvante de la síntesis o destilación, mediante destilación, de modo que el adyuvante de la síntesis utilizado pasa sustancialmente a la fase gaseosa en condiciones de destilación como una mezcla con el alcohol presente, y se obtiene una composición que comprende una proporción particularmente elevada de éster organosilano y al menos un hidrocarburo. Esta composición se puede utilizar de forma conveniente para producir películas. Estas películas o capas tienen una constante dieléctrica $1 < \kappa \leq 4$ y son por lo tanto convenientes, en particular, para aplicaciones electrónicas, p. ej., en la producción de chips.

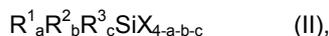
45 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar ésteres de organosilano de fórmula general I



50 donde R¹ = hidrógeno, alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₁₈ lineal, ramificado, cíclico o sustituido con halógeno, en particular preferentemente *n*-propilo e isobutilo, alquenilo, preferentemente vinilo, arilo, preferentemente fenilo; R² = hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₁₈ lineal, ramificado o cíclico; R³ = hidrógeno o alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₁₈ lineal, ramificado o cíclico; R⁴ = alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado o cíclico, arilo, preferentemente fenilo, o alcoxilalquilo, preferentemente 2-metoxietilo; y a, b y c pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser cada uno 0, 1, 2 ó 3, siempre que

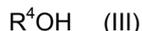
$$(a+b+c) \leq 3,$$

haciendo reaccionar un organohalosilano de fórmula general II



5 donde R^1 = hidrógeno, alquilo, alqueno o arilo; R^2 = hidrógeno o alquilo; R^3 = hidrógeno o alquilo; R^4 = alquilo, arilo o alcóxialquilo; X es flúor, cloro, bromo o yodo; y a, b y c pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser cada uno 0, 1, 2 ó 3, siempre que $(a+b+c) \leq 3$,

con un alcohol, incluidos los glicoles, de fórmula general III



10 donde R^4 = alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o isobutilo, arilo tal como bencilo o fenilo, o alcóxialquilo tal como metoxietilo, etoxietilo, propoxietilo o butoxietilo,

donde

- el halosilano, preferentemente clorosilano, se hace reaccionar en la fase líquida con el alcohol de fórmula III en presencia o ausencia de al menos un adyuvante de la síntesis, es decir, un disolvente, diluyente, portador o adyuvante de la destilación,
- 15 - se elimina el haluro de hidrógeno, preferentemente cloruro de hidrógeno, del sistema,
- en caso necesario, se añade un óxido metálico, preferentemente como una solución en un alcohol correspondiente con el alcoxi presente, en particular un alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo del grupo compuesto por Li, Na, K, Mg, a la mezcla de reacción para finalizar la esterificación o para neutralizar cantidades residuales de haluro de hidrógeno que aún están presentes, y la sal metálica formada se filtra y
- 20 - se añade una cantidad de adyuvante de la síntesis al menos una vez antes o durante el procesado posterior mediante destilación de la mezcla de producto preferentemente neutralizada resultante, generalmente transparente, siendo la cantidad añadida en cada caso tal que no se forma ningún azeótropo de uno o más componentes de la mezcla de producto y el éster de organosilano de fórmula I se forma durante la destilación preferentemente fraccionada en las condiciones prevalentes, y la relación másica entre alcohol y adyuvante de la síntesis para llevar a cabo la destilación se ajusta preferentemente de acuerdo con la relación
- 25

$$m_{HC-dest.} = \frac{(m_{alcohol-sin.} + m_{alcohol-neutr.}) \cdot (100 - x)}{x} - m_{HC-sin.} \quad (2),$$

donde

" $m_{alcohol-sin.}$ " es la cantidad de alcohol generalmente remanente después de la esterificación,

35 " $m_{alcohol-neutr.}$ " es la cantidad de alcohol añadida en la neutralización con alcóxido o solución alcohólica de alcóxido,

" $m_{HC-sin.}$ " es la cantidad de adyuvante de la síntesis que se añadió durante la esterificación,

" $m_{HC-dest.}$ " es la cantidad adicional de adyuvante de la síntesis que se puede requerir para la destilación y

"x" es la proporción del alcohol en el azeótropo que se ha de destilar en % en masa.

40 La cantidad total de adyuvante de la síntesis añadida a la reacción y/o mezcla de producto es la adecuada, de modo que el alcohol en exceso presente en la mezcla de producto se pueda eliminar sustancialmente del sistema por destilación como tal o como un azeótropo del adyuvante de la síntesis y alcohol que tiene, en particular, un punto de ebullición inferior al del éster de silano deseado.

Para ajustar la relación entre alcohol y adyuvante de la síntesis, se da preferencia a la determinación de los valores dados en las relaciones (1) o (2) y al procedimiento de acuerdo con la invención:

$$\frac{m_{alcohol}}{m_{HC}} = \frac{m_{alcohol-sin.} + m_{alcohol-neutr.}}{m_{HC-sin.} + m_{HC-dest.}} = \frac{x}{100 - x} \quad (1)$$

En esta relación:

" $m_{\text{alcohol-sin.}}$ " es la cantidad de alcohol generalmente remanente después de la esterificación,

" $m_{\text{alcohol-neutr.}}$ " es la cantidad de alcohol añadida en la neutralización con alcóxido o solución alcohólica de alcóxido,

" $m_{\text{HC-sin.}}$ " es la cantidad de adyuvante de la síntesis que se añadió durante la esterificación,

5 " $m_{\text{HC-dest.}}$ " es la cantidad adicional de adyuvante de la síntesis que se puede requerir para la destilación y

" x " es la proporción del alcohol en el azeótropo que se ha de destilar en % en masa.

Entonces, la cantidad adicional de adyuvante de la síntesis que se ha de añadir en el procesado mediante destilación es convenientemente:

$$m_{\text{HC-dest.}} = \frac{(m_{\text{alcohol-sin.}} + m_{\text{alcohol-neutr.}}) \cdot (100 - x)}{x} - m_{\text{HC-sin.}} \quad (2)$$

10 Para el uso de las relaciones (1) y (2), también se pueden utilizar los ejemplos como referencia.

En la bibliografía estándar se pueden encontrar generalmente composiciones de posibles azeótropos, por ejemplo "Azeotropie Data", L. H. Horsley, (1952) American Chemical Society, Washington.

15 Por lo tanto, de acuerdo con la invención el alcohol en exceso se puede eliminar de forma conveniente, es decir, de forma simple y económica, de la mezcla de producto para obtener de forma ventajosa una fracción principal que comprende esencialmente éster de organosilano de fórmula I. Esta fracción es una composición que comprende como componentes adicionales hidrocarburos, incluidos los hidrocarburos de fórmula IVa, IVb o IVc, y también posiblemente un alcohol de fórmula III y proporciona sorprendentemente una capa o una película con una constante dieléctrica particularmente baja, convenientemente $1 < \kappa \leq 4$, cuando se aplica para producir una capa o una película.

20 Los organohalosilanos, en particular clorosilanos, de fórmula II que se pueden utilizar en el proceso de la invención son, a modo de ejemplo pero no exclusivamente, tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, trimetildiclorosilano, triclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, diclorosilano, metilclorosilano, trietilclorosilano, dietildiclorosilano, etiltriclorosilano, dietildiclorosilano, etildiclorosilano, monoetilmonoclorosilano, viniltriclorosilano, vinildiclorosilano, vinilmetilclorosilano, vinildimetilclorosilano, feniltriclorosilano, difenildiclorosilano y feniletiltriclorosilano.

25 Es posible utilizar como alcohol de fórmula III para la esterificación, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *tert*-butanol, 2-metoxietanol, etoxietanol y fenol.

De acuerdo con la invención, el presente proceso se lleva a cabo preferentemente utilizando al menos un adyuvante de la síntesis seleccionado del grupo compuesto por hidrocarburos de fórmula general

30 C_nH_{2n+2} (IVa) donde $5 \leq n \leq 18$

o

C_2H_{2n} (IV) donde $5 \leq n \leq 8$

o

C_nH_n (IVc) donde $4 \leq n \leq 8$

35 o hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo o cicloalifáticos sustituidos con alquilo, o compuestos halogenados correspondientes de los hidrocarburos mencionados anteriormente. Por lo tanto, convenientemente se pueden utilizar pentano, hexano, en particular *n*-hexano, heptano, octano, dodecano y sus isómeros, p. ej., ciclohexano y metilciclohexano, y mezclas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, p. ej., éter de petróleo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno e isómeros de xileno, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, triclorometano y tetracloruro de carbono. En particular, se utiliza al menos un hidrocarburo

40 que es miscible, inmiscible o parcialmente miscible con el alcohol de fórmula III. Sin embargo, también se puede utilizar una mezcla de hidrocarburos de fórmula IVa, IVb o IVc.

En el proceso de la invención, se prefiere utilizar al menos un hidrocarburo que es miscible con el éster de organosilano formado en la reacción.

La etapa de esterificación comienza preferentemente con una relación ponderal de halosilano:adyuvante de la síntesis de 1:0.25 a 1:10, en particular preferentemente de 1:0.5 a 1:5 en particular aproximadamente 1:1.

5 En el proceso de la invención, la reacción se los materiales de partida, organosilano de fórmula II y alcohol de fórmula III, se lleva a cabo de forma adecuada a una temperatura de -40 a 220 °C, preferentemente en el rango de 0 a 180 °C, convenientemente de 40 a 150 °C, en particular preferentemente de > 60 a 120 °C, muy en particular preferentemente de 65 a 100 °C, en particular de 70 a 80 °C.

10 Además, la reacción de los materiales de partida en el proceso de la invención se lleva a cabo preferentemente a una presión de 0.001 a 50 bar abs., preferentemente en el rango de presión de 0.1 a 20 bar abs., muy en particular preferentemente en el rango de presión de 0.25 a 10 bar abs. y en particular en el rango de presión de 0.5 a 1 bar abs.

Por lo tanto, la reacción en el proceso de la invención se lleva a cabo preferentemente en una fase homogénea.

15 Además, la destilación para procesar la mezcla de producto de la reacción en el proceso de la invención se lleva a cabo de forma adecuada a una temperatura en la parte inferior de -40 a 220 °C, preferentemente en el rango de 0 a 140 °C, en particular preferentemente de 20 a 85 °C, en general con una presión ajustada de 0.0001 a 10 bar abs. La destilación se lleva a cabo preferentemente a una presión de 0.001 a 5 bar abs., en particular preferentemente a una presión de 0.001 a 2.5 bar abs. y muy en particular preferentemente a una presión de 0.001 a 1 bar abs.

En el proceso de la invención también se prefiere ajustar la relación másica del alcohol en exceso respecto al adyuvante de la síntesis total a un valor de acuerdo con la relación (1) o (2) para llevar a cabo la destilación y, en caso necesario, regularla para que conserve este valor.

20 En general, el proceso de la invención se lleva a cabo como se indica a continuación:

Como recipiente de reacción, es posible utilizar un reactor termorresistente, con especificación de presión o resistente al vacío que sea convenientemente muy resistente a los componentes que se forman en la reacción. Además, el reactor puede estar dotado, entre otras cosas, de un agitador y de un dispositivo para medir y regular la temperatura, y que está conectado con una unidad de destilación.

25 Para llevar a cabo la reacción de acuerdo con la invención, el organohalosilano, por ejemplo, organoclorosilano, y el alcohol, por ejemplo, metanol o etanol, se pueden introducir en un reactor debidamente secado previamente, utilizando el alcohol generalmente en un exceso definido. También es posible introducir el organoclorosilano en el reactor y añadir el alcohol o viceversa.

30 Además, se puede añadir una cantidad definida de adyuvante de la síntesis de fórmula IVa, IVb o IVc a la mezcla de reacción, cf., por ejemplo, las relaciones (1) y (2).

35 Los materiales de partida se utilizan habitualmente en una forma de pura a muy pura. A continuación, la reacción se puede llevar a cabo con una buena agitación y control de la temperatura. En general, las condiciones de la reacción, en particular para la composición de la mezcla de reacción y también la presión y la temperatura, se ajustan de modo que la reacción tiene lugar en una fase homogénea. Durante la reacción, es decir, la esterificación, se puede eliminar haluro de hidrógeno, en particular cloruro de hidrógeno, del sistema a través de la fase gaseosa, por ejemplo, aplicando un vacío de ligero a moderado, o haciendo pasar por el reactor convenientemente un gas inerte exento de agua, p. ej., nitrógeno o argón. Además, se puede utilizar un alcóxido metálico, por ejemplo, como una solución en alcohol, p. ej., metóxido de sodio en metanol o etóxido de sodio en etanol, o polvos del alcóxido metálico correspondiente, para finalizar la reacción y para neutralizar las cantidades residuales de cloruro de hidrógeno. La sal formada se puede separar, por ejemplo, por filtración, y la mezcla de producto se puede procesar posteriormente mediante destilación. Con este fin, el contenido de adyuvante de la síntesis en la mezcla de producto se ajusta de acuerdo con la invención como una función del contenido de alcohol. Así pues, también se pueden añadir cantidades definidas de adyuvante de la síntesis, cf., por ejemplo, las relaciones (1) y (2), a la mezcla de producto en esta etapa del proceso.

45 La destilación se suele llevar a cabo como una destilación fraccionada de una forma conocida per se. También se pueden añadir cantidades definidas de adyuvante de la síntesis adicionales durante la destilación. Por lo tanto, puede ser conveniente eliminar primero el alcohol o el adyuvante de la síntesis o el azeótropo del sistema antes de separar la fracción de éster de organosilano. Además, se puede obtener convenientemente de la forma descrita una composición rica en éster de organosilano y que comprende, además del éster de organosilano, cantidades definidas del hidrocarburo de fórmula IVa, IVb o IVc y posiblemente cantidades definidas del alcohol de fórmula III.

50 Por consiguiente, se pueden preparar ésteres de organosilano de fórmula I, por ejemplo, metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetilmtoxosilano, trimetiletoxisilano, trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmtoxosilano, dimetiletoxisilano, dimetoxisilano, dietoxisilano, metilmtoxosilano, metiletoxisilano, trietilmtoxosilano, trietiletoxisilano, dietildimetoxisilano, dietildietoxisilano,

etiltrimetoxisilano, etiltrióxosilano, dietilmetoxisilano, dietiletóxisilano, etildimetoxisilano, etildietóxosilano, etilmetoxisilano, etiletóxisilano, vinildimetoxisilano, vinildietóxosilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietóxosilano, vinildimetilmetoxisilano, vinildimetiletóxisilano, entre otros muchos, de una forma comparablemente simple y económica mediante el proceso de la invención.

5 La presente invención proporciona además un proceso para preparar una composición que comprende más de un 98% en peso de éster de organosilano de fórmula I y menos de un 2% en peso de hidrocarburos de al menos una de las fórmulas IVa, IVb y IVc, en cada caso en función de la composición total, llevando a cabo el proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y separando la fracción que comprende más de un 98% en peso de éster organosilano en la destilación fraccionada.

10 El presente proceso proporciona a su vez una composición que comprende más de un 98% en peso de un éster de organosilano de fórmula I y menos de un 2.0% en peso de al menos un hidrocarburo de al menos una de las fórmulas IVa, IVb y IVc, en cada caso en función de la composición total.

Por lo tanto, el presente proceso proporciona además una composición compuesta por más de un 98% en peso de éster de organosilano de fórmula I y menos de un 2.0% en peso de al menos un hidrocarburo, en función de la composición total, ascendiendo la suma de los componentes de la composición al 100% en peso.

15 En particular, la composición del presente proceso tiene un contenido proporcional de un éster de organosilano de un 99.0% a un 99.9% en peso, en particular preferentemente de un 99.4% a un 99.95% en peso, muy en particular preferentemente de un 99.6% a un 99.9% en peso.

20 La composición del presente proceso también tiene preferentemente un contenido proporcional de hidrocarburos de un 0.001 a un 1.5% en peso, en particular preferentemente de un 0.005 a un 1% en peso, muy en particular preferentemente de un 0.05 a un 0.5% en peso, en particular de un 0.01 a un 0.2% en peso.

25 La composición del presente proceso puede tener a su vez un contenido proporcional de un alcohol, preferentemente un alcohol correspondiente al alcaloide del éster de silano, de un 0.0001% a un 0.5% en peso, en particular preferentemente de un 0.0005 a un 0.2% en peso, muy en particular preferentemente de un 0.001 a un 0.1% en peso.

Además, una composición del presente proceso se puede utilizar como precursor para producir una capa con una constante dieléctrica $1 < \kappa \leq 4$, en particular preferentemente $1.5 < \kappa \leq 3.5$, muy en particular preferentemente $1.8 < \kappa \leq 2.8$.

30 Así pues, la composición de la invención se puede utilizar, a modo de ejemplo pero no exclusivamente, como precursores o materiales de partida que contienen silicio vaporizables en procesos para la formación de películas que operan de acuerdo con el método DQV o *spin-on*.

Método DQV:

35 En este método, normalmente se vaporizan precursores a base de silicio o mezclas de precursores en reactores adecuados, p. ej., Applied Centura HAT, Novellus Concept One 200 o ASM Eagle-10, y se dejan reaccionar sobre superficies calientes, p. ej., una oblea de silicio, para formar una capa de material sólido. Se ha descubierto que otras modificaciones de este método, por ejemplo, DQVPR (deposición química de vapor a presión reducida), DQVPB (deposición química de vapor a presión baja) y PQVAC (deposición química de vapor asistida con plasma), que facilitan la deposición más rápida a temperaturas a veces significativamente reducidas, también presentan ventajas.

40 Método *spin-on*:

45 En este método, se colocan compuestos líquidos que contienen silicio, mezclas de compuestos líquidos que contienen silicio, soluciones de compuestos que contienen silicio en disolventes vaporizables adecuados o soluciones de compuestos que contienen silicio en disolventes vaporizables adecuados, o que pueden descomponerse sustancias formadoras de poros, p. ej., composiciones que comprenden polímeros orgánicos tales como POM, PMMA, PEO, PPO, sobre la superficie de una oblea de silicio, y se produce una película fina y uniforme rotando la oblea. En general, la película producida de esta forma se cura mediante un tratamiento térmico posterior a una temperatura de 20 a 500 °C.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, sin que estos limiten su alcance.

Ejemplos:

50 Los Ejemplos A y B que se presentan a continuación ilustran el uso de las relaciones (1) y (2):

Ejemplo A

Esterificación de un clorosilano con etanol en ciclohexano:

El azeótropo que se ha de destilar se evapora a aproximadamente 65 °C y contiene preferentemente un 30.5% en masa de etanol (x = 30.5).

- 5 Después de neutralizar con solución etanólica de etóxido de sodio, 175 g de etanol, por ejemplo, están presentes en la mezcla de producto ($m_{alcohol} + m_{alcohol-neutr.} = 175$ g). La esterificación se llevó a cabo en 300 g de ciclohexano ($m_{HC-sin.} = 300$ g).

La cantidad de ciclohexano adicional requerida para llevar a cabo la destilación de acuerdo con la invención se obtiene a partir de (2) como se indica a continuación:

$$m_{ciclohexano-dest.} = \frac{175g \cdot (100 - 30.5)}{30.5} - 300g = 98.8g$$

- 10 En el presente caso, se debe ajustar la cantidad de ciclohexano a 398.8 g en la carga inicial para llevar a cabo la destilación.

Ejemplo B

Esterificación de un clorosilano con metanol en n-hexano:

- 15 El azeótropo que se ha de destilar se evapora a aproximadamente 49 °C y contiene un 29.8% en masa de metanol.

Después de neutralizar con solución metanólica de metóxido de sodio, 147 g de metanol están presentes en la mezcla de producto. La esterificación se llevó a cabo en 250 g de n-hexano.

La cantidad de n-hexano adicional requerida para llevar a cabo la destilación se obtiene a partir de (2) como se indica a continuación:

$$m_{n-hexano-dest.} = \frac{147g \cdot (100 - 29.8)}{29.8} - 250g = 96.3g$$

- 20
- Ejemplo 1 (ejemplo de comparación)**
- Se introducen 500 g de dimetildiclorosilano en un matraz de cuatro bocas provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico, un termómetro y una línea de alimentación de teflón. Mientras se agita continuamente, se añaden 186 g de metanol a 40-50 °C en un periodo de 5 horas. Debido al comienzo de la oligomerización, la mezcla se neutraliza con 466 g de solución de metóxido de sodio (al 30% en metanol) y la esterificación finaliza. La sal formada se filtra y el filtrado (829 g) se somete a destilación fraccionada. La destilación se lleva a cabo a presión atmosférica a través de una columna de vidrio empaquetada con cuerpos cerámicos y que tiene una altura efectiva de 75 cm y a una temperatura del calentador inferior de 100 °C. La fracción final se destila reduciendo la presión hasta 150 mbar.

- 30 Los resultados de la destilación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Fracción	Masa (g)	Punto de ebullición (°C)	GC-WLD (%)		
			Metanol	DMDMO*	Oligómeros
1	125	61	38.0	61.4	0.6
2	179	62	40.4	59.4	0.2
3	200	62	38.2	61.9	-

4	277	64	67.9	32.1	0.1
Fracción final	20	~ 62	95.9	4.0	0.1
Residuo	28		48.1	1.2	50.8

* = Dimetildimetoxisilano

5 La Tabla 1 muestra que la separación de los componentes puros en la destilación no es posible. El metanol obviamente forma un azeótropo con el dimetildimetoxisilano que se evapora a 62 °C y tiene una composición de aproximadamente un 40% del área determinada por GC de metanol y aproximadamente un 60% del área determinada por GC de dimetildimetoxisilano.

Ejemplo 2

10 Se introducen 500 g de dimetildiclorosilano en un matraz de cuatro bocas provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico, un termómetro y una línea de alimentación de teflón. Mientras se agita continuamente, se añaden 186 g de metanol a 40-50 °C en un periodo de 5 horas. Debido al comienzo de la oligomerización, la mezcla se neutraliza con 466 g de solución de metóxido de sodio (al 30% en metanol) y finaliza la esterificación. La sal formada se filtra y se añaden 1082 g de *n*-hexano al filtrado (829 g). Esta mezcla se somete a una destilación fraccionada. La destilación se lleva a cabo a presión atmosférica a través de una columna de vidrio empaquetada con cuerpos cerámicos y que tiene una altura efectiva de 75 cm y a una temperatura del calentador inferior de 100 °C. La fracción final se destila reduciendo la presión hasta 150 mbar.

15 Los resultados de la destilación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Fracción	Masa (g)	Punto de ebullición (°C)	GC-WLD (%)			
			Hexano	Metanol	DMDMO*	Oligómeros
1	93	50	80.7	19.2	0.1	-
2	277	49	76.2	23.8	-	-
3	304	49	72.1	27.9	-	-
4	323	49	72.2	27.7	-	-
5	82	49	74.5	25.5	-	-
6	311	49	74.0	26.0	-	-
7	39	49	67.3	32.7	-	-
8	43	67	72.3	25.7	2.0	-
9	38	71	67.1	0.6	32.3	-
10	25	80	39.2	0.1	60.7	-
11	19	81	6.9	0.1	93.0	
12	43	81	1.7	-	98.3	-
13	208	81	1.4	-	98.6	-
Fracción final	54	~ 69	3.0	-	94.5	2.5
Residuo	4	-	1.6	0.7	43.6	54.1

* = Dimetildimetoxisilano

Como se puede observar en la Tabla 2, es posible separar el metanol y el DMDMO mediante destilación después de

añadir *n*-hexano y de esta forma se evita la formación de azeótropo.

Ejemplo 3

5 Se introducen 500 g de dimetildiclorosilano junto con 500 g de *n*-hexano en un matraz de cuatro bocas provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico, un termómetro y una línea de alimentación de teflón. Mientras se agita continuamente, se añaden 248 g de metanol a 45-55 °C en un periodo de 5 horas. La mezcla se neutraliza posteriormente con 259 g de solución de metóxido de sodio (al 30% en metanol). La sal formada se filtra, se añaden 292 g de *n*-hexano y el filtrado (1424 g) se somete a una destilación fraccionada, con parámetros idénticos a los que se indican en el Ejemplo 2. La destilación se lleva a cabo a presión atmosférica a través de una columna empacitada (cerámica) (temperatura del baño de aceite: 100 °C). La fracción final se destila reduciendo la presión hasta 150 mbar.

10 Los resultados de la destilación se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Fracción	Masa (g)	Punto de ebullición (°C)	GC-WLD (%)			
			Hexano	Metanol	DMDMO*	Oligómeros
1	84	49	71.4	28.6	-	-
2	350	49	72.0	27.9	-	-
3	197	50	75.4	23.5	-	-
4	264	50	72.7	27.3	-	-
5	64	69	76.9	4.1	19.0	-
6	65	79	58.5	0.1	41.4	-
7	48	81	7.0	-	92.9	-
8	258	81	0.8	-	99.2	-
Fracción final	83	~ 72	1.6	-	98.4	-
Residuo	11	-	1.2	3.9	33.6	61.3

* = Dimetildimetoxisilano

15 El Ejemplo 3 muestra que la adición de *n*-hexano en una etapa tan temprana como durante la reacción de los materiales de partida es conveniente. De este modo se obtiene el mayor rendimiento de DMDMO con el menor consumo de metóxido de sodio. Esto quiere decir que una reacción y una destilación influenciadas por *n*-hexano ejercen un efecto positivo sobre la formación y el aislamiento en forma pura de DMDMO.

Ejemplo 4

20 Se introducen 500 g de dimetildiclorosilano en un matraz de cuatro bocas provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico, un termómetro y una línea de alimentación de teflón. Mientras se agita continuamente, se añaden 845 g de la primera fracción de metanol/*n*-hexano destilada en el Ejemplo 2 a 45-55 °C en un periodo de 5.5 horas. La mezcla se neutraliza posteriormente con 279.5 g de solución de metóxido sódico (al 30% en metanol). La sal formada se filtra. Después de procesar, se obtienen 306 g de DMDMO. El Ejemplo 4 muestra que la primera fracción se puede recircular en la reacción.

Ejemplo 5

25 Se introducen 1000 g de dimetildiclorosilano junto con 945 g de *n*-hexano en un matraz de cuatro bocas provisto con un condensador de reflujo, agitador mecánico, termómetro y una línea de alimentación de teflón. Mientras se agita continuamente, se añaden 496 g de metanol a 45-55 °C en un periodo de 5.5 horas. La mezcla se neutraliza posteriormente con 475 g de solución de metóxido de sodio (al 30% en metanol). La sal formada se filtra y se obtienen 1989 g de filtrado. 1372 g del filtrado se someten a una destilación fraccionada. La destilación se lleva a cabo a presión atmosférica en una columna de 110 cm dotada de un envoltorio de malla metálica (temperaturas del

ES 2 373 727 T3

baño de aceite: 80-120 °C). 860 g de las fases ricas en hexano de las fracciones 1 a 3 destiladas se vierten en cada caso en un recipiente de destilación después de separar la fracción.

Resultado de la destilación:

Fracción	Masa (g)	Peb. (°C)	GC-WLD (%)			
			Hexano	Metanol	DMDMO*	Oligómeros
1	628	49	73.5	26.5	-	-
2	341	49	73.5	26.5	-	-
3	303	50	73.4	26.6	-	-
4	125	50	77.5	22.5	-	-
5	79	50	74.1	22.1	2.5	-
6	64	79	88.9	0.1	10.0	-
7	266	81	80.2	-	18.8	-
8	51	82	0.4	0.1	99.4	-
9	313	82	-	-	99.95	-
10	9	82	-	-	99.92	-
Residuo	49	-	-	-	81.6	18.4

*: Dimetildimetoxisilano

- 5 El Ejemplo 5 muestra que mediante el proceso se puede obtener DMDMO de pureza muy alta, tal como se requiere, en particular, en las aplicaciones electrónicas mencionadas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar ésteres de organosilano de fórmula general I



5 donde R^1 = hidrógeno, alquilo o arilo; R^2 = hidrógeno o alquilo; R^3 = hidrógeno o alquilo; R^4 = alquilo, arilo o alcoxilalquilo; y a, b y c pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser cada uno 0, 1, 2 ó 3, siempre que $(a+b+c) \leq 3$,

haciendo reaccionar un organohalosilano de fórmula general II



10 donde R^1 = hidrógeno, alquilo, alquenoilo o arilo; R^2 = hidrógeno o alquilo; R^3 = hidrógeno o alquilo; R^4 = alquilo, arilo o alcoxilalquilo; X es flúor, cloro, bromo o yodo; y a, b y c pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser cada uno 0, 1, 2 ó 3, siempre que $(a+b+c) \leq 3$,

con un alcohol de fórmula general III



15 donde R^4 = alquilo, arilo o alcoxilalquilo,

donde

- el halosilano se hace reaccionar en la fase líquida con el alcohol en presencia o ausencia de al menos un adyuvante de la síntesis,
- se elimina el haluro de hidrógeno del sistema,
- en caso necesario, se añade un óxido metálico a la mezcla de reacción y la sal metálica formada se filtra y
- se añade una cantidad de adyuvante de la síntesis al menos una vez antes o durante el procesado posterior mediante destilación de la mezcla de producto resultante, siendo la cantidad añadida en cada caso tal que no se forma ningún azeótropo de uno o más componentes de la mezcla de producto y el éster de organosilano de fórmula I se forma durante la destilación en las condiciones prevalentes, y la relación másica entre alcohol y adyuvante de la síntesis para llevar a cabo la destilación se ajusta de acuerdo con la relación

$$30 \quad m_{HC-dest.} = \frac{(m_{alcohol-sin.} + m_{alcohol-neutr.}) \cdot (100 - x)}{x} - m_{HC-sin.} \quad (2),$$

donde

" $m_{alcohol-sin.}$ " es la cantidad de alcohol remanente después de la esterificación,

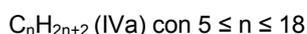
" $m_{alcohol-neutr.}$ " es la cantidad de alcohol añadida en la neutralización con alcóxido o solución alcohólica de alcóxido,

35 " $m_{HC-sin.}$ " es la cantidad de adyuvante de la síntesis que se añadió durante la esterificación,

" $m_{HC-dest.}$ " es la cantidad adicional de adyuvante de la síntesis que se puede requerir para la destilación y

"x" es la proporción del alcohol en el azeótropo que se ha de destilar en % en masa.

40 2. El proceso reivindicado en la reivindicación 1, en el que se utiliza al menos un adyuvante de la síntesis seleccionado del grupo compuesto por hidrocarburos de fórmula general



o

ES 2 373 727 T3

C_2H_{2n} (IVb) con $5 \leq n \leq 8$

o

C_nH_n (IVc) con $4 \leq n \leq 8$

o hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo o cicloalifáticos sustituidos con alquilo o compuestos halogenados correspondientes de los hidrocarburos mencionados anteriormente.

- 5
3. El proceso reivindicado en la reivindicación 1 ó 2, en el que se utiliza al menos un hidrocarburo que es miscible, inmiscible o parcialmente miscible con el alcohol de fórmula III.
4. El proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se utiliza al menos un hidrocarburo que es miscible con el éster de organosilano formado en la reacción.
- 10
5. El proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción de los materiales de partida, organohalosilano de fórmula II y alcohol de fórmula III, se lleva a cabo a una temperatura de -40 a 220 °C.
6. El proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la reacción de los materiales de partida se lleva a cabo a una presión en el rango de 0.001 a 50 bar abs.
- 15
7. El proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la destilación para procesar la mezcla de producto de la reacción se lleva a cabo a una temperatura en la parte inferior de -40 a 220 °C.
8. El proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción se lleva a cabo en una fase homogénea.
- 20
9. Un proceso para preparar una composición que comprende más de un 98% en peso de éster de organosilano de fórmula I y menos de un 2% en peso de hidrocarburos de al menos una de las fórmulas IVa, IVb y IVc, en cada caso en función de la composición total, llevando a cabo el proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y separando la fracción que comprende más de un 98% en peso de éster de organosilano en la destilación fraccionada.

25