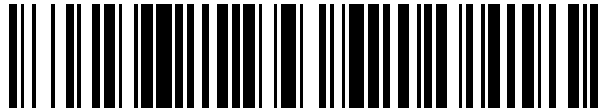


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 732**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/12** (2006.01)

**C07F 7/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08734908 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **13.01.2010 EP 2142557**

54 Título: **Organofuncionalización asistida por plasma de tetrahalogenuros de silicio o de organohalosilanos**

30 Prioridad:

**30.03.2007 DE 102007015749**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.02.2013**

73 Titular/es:

**SPAWNT PRIVATE S.À.R.L. (100.0%)  
16, rue Jean l'Aveugle  
1148 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**AUNER, NORBERT;  
BAUCH, CHRISTIAN;  
DELTSCHER, RUMEN;  
LIPPOLD, GERD Y  
MOHSSENI-ALA, SEYED-JAVAD**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 394 732 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).

## DESCRIPCION

Organofuncionalización asistida por plasma de tetrahalogenuros de silicio o de organohalosilanos

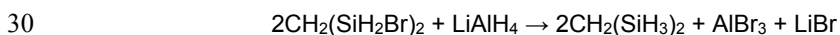
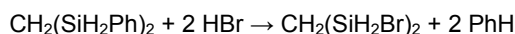
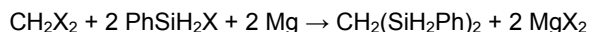
La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos.

5 El estado de la técnica está caracterizado porque se obtiene dimetildiclorosilano según el denominado proceso de Müller-Rochow a partir de silicio y cloruro de metilo (gas) a 270-350°C. A tal efecto se requiere silicio metalúrgico de alto valor cualitativo, que se debe mezclar aún con catalizadores (Cu) y cantidades exactas de promotores (diversos metales en cantidades reducidas). Es desfavorable que se debe trabajar con silicio metalúrgico, relativamente costoso, y cloruro de metilo, caro y tóxico (cancerígeno). Además del  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  deseado se producen aún otros silanos, como  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  y  $\text{SiCl}_4$ , en cantidades variables, así como oligosilanos de punto de ebullición más elevado.

Células solares constituidas por silicio monocristalino disponen de un grado de acción elevado, pero son caras en su obtención. Ciertamente son más económicas capas constituidas por silicio amorfo (a-Si), pero para su empleo es ventajoso incorporar carbono (a-SiC<sub>x</sub>:H) en una capa de silicio amorfa hidrogenada (a-Si:H), ya que de este modo se amplía considerablemente el intervalo de longitudes de onda eficaz.

15 a-SiC<sub>x</sub>:H se obtiene en general mediante precipitación química a partir de la fase gaseosa (por ejemplo plasma-CVD) de mezclas gaseosas de silano, hidrocarburos e hidrógeno. No obstante, los elementos Si, C y H no se precipitan de un modo controlable con suficiente exactitud, de modo que se pueden formar enlaces químicos indeseables, que reducen el grado de acción. Para evitar este efecto, en lugar de mezclas de gases se emplean alquilsilanos para la obtención de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H. Ya que metilsilano conduce a capas con un contenido en Si relativamente reducido, o bien un contenido en C elevado, y con ello a una resistencia eléctrica elevada, en la precipitación térmica, así como también en la precipitación asistida por plasma, según el estado de la técnica se emplean compuestos más ricos en sililo, por ejemplo

25 bis(silil)metano,  $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{SiH}_3$  (véase la US-PS 4690830, la EP-A-0233613). La obtención de este compuesto se efectúa según el estado de la técnica mediante reacción de cloroformo con triclorosilano ( $\text{HSiCl}_3$ ) en presencia de una amina para dar  $\text{H}_2\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$ , que se reduce con hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) para dar bis(silil)metano. Otra vía de obtención parte de una reacción de dibromometano con  $\text{KSiH}_3$  [véase Z Naturforsch. 41b, páginas 1527-1534 (1986)]. En la DE 3941997 CI se informa sobre una síntesis de tres etapas.



La WO 2004/010454 A2 se ocupa de la puesta en práctica de reacciones gaseosas en un reactor de plasma circulado por gas, cuyos elementos que forman la circulación están dispuestos de modo que en el reactor de plasma se configura al menos una zona de reposo de circulación en la corriente gaseosa. Como gases de reacción se emplean los gases difícilmente activables, y con ello menos reactivos, dióxido de carbono, agua, nitrógeno, metano y gas natural. A modo de ejemplo, con un rendimiento de  $P = 4500 \text{ W}$  se puede obtener gas de síntesis a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

40 Compuestos de partida apropiados para la síntesis de disililmetano son además bis(silil)metanos perhalogenados de tipo  $(\text{X}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ , siendo X cloro en el caso más conveniente. No obstante, hasta la fecha no se conoce ninguna síntesis para obtener  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$  a partir de los componentes tetracloruro de carbono y metano, fácilmente accesibles, y por consiguiente los más económicos.

La invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento especialmente sencillo y económico para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos.

45 Según la invención, este problema se soluciona mediante un procedimiento que está caracterizado porque mediante inflamación de un plasma en una mezcla constituida por uno o varios compuestos orgánicos volátiles a partir del grupo de alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos con  $\text{SiX}_4$  y/o organohalosilanos  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  (X = F, Cl, Br o I; n = 1-4; R = alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo), se forman organohalosilanos de la fórmula aditiva general  $\text{R}^1_m\text{R}^2_o\text{SiX}_{4-p}$  (X = F, Cl, Br o I; p = 1-4, p = m+o; m = 1-4; o = 0-3,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  = alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo) y/o carbosilanos de la fórmula aditiva general  $\text{R}^3_q\text{SiX}_{3-q}\text{CH}_2\text{SiR}^4_r\text{X}_{3-r}$  (X = F, Cl, Br o I; q = 0-3; r = 0-3;  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  = alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo).

En las sub-reivindicaciones se describen perfeccionamientos del procedimiento según la invención. De este modo, un perfeccionamiento se distingue por que la mezcla de reactivos se hace reaccionar mediante aplicación de un plasma no isotérmico. Además, la mezcla de reactivos se hace reaccionar preferentemente bajo presión reducida.

5 La mezcla de reactivos se conduce convenientemente a través de al menos una zona de reacción de plasma. Además, ésta se conduce preferentemente a través de varias zonas de reacción y reposo, que son sucesivas de manera alternante.

La mezcla de reacción se hace reaccionar preferentemente en un reactor de plasma a una presión de 0,1 a 100 hPa, preferentemente de 1,0 a 10,0 hPa. Convenientemente se hace reaccionar a temperaturas de reacción de -80°C a +400°C, preferentemente de 0°C a 250°C.

10 Para la puesta en práctica de reacciones de plasma se acoplan especialmente campos alternos electromagnéticos, preferentemente en el intervalo de 1,0 MHz a 2,45 GHz.

15 En el perfeccionamiento, los productos de reacción se obtienen en un depósito colector tras el reactor de plasma mediante condensación por congelación a aproximadamente -80°C. Los organohalosilanos se obtienen preferentemente a partir de un recipiente de destilación en una columna de destilación, mediante destilación, y se recogen en un depósito colector. Reactor y depósito colector se pueden lavar con SiX<sub>4</sub>.

Preferentemente se emplea metano por separado, o adicionalmente a metano se emplean otros compuestos volátiles del grupo de compuestos alifáticos y/o aromáticos. En este caso se hace reaccionar especialmente de modo adicional para dar metano, etano, eteno y/o etino.

20 En lugar de o adicionalmente a los silanos halogenados alquilados, se pueden obtener silanos halogenados arilados, empleándose compuestos aromáticos en lugar de o adicionalmente a alcanos. En lugar de o adicionalmente a silanos halogenados alquilados se pueden obtener silanos halogenados alquenilados, empleándose alquenos en lugar de o adicionalmente a alcanos. En lugar de o adicionalmente a silanos halogenados alquilados se pueden obtener silanos halogenados alquinilados, empleándose alquinos en lugar de o adicionalmente a alcanos.

Preferentemente se obtienen organohalosilanos con diferentes sustituyentes organilo.

25 Preferentemente se emplean uno o varios compuestos volátiles del grupo de silanos halogenados, en especial SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> y/o SiBr<sub>4</sub>. También se pueden hacer reaccionar uno o varios compuestos volátiles del grupo de organohalosilanos, en especial metiltriclorosilano. Los compuestos volátiles, preferentemente de la fórmula MeSiX<sub>3</sub>, se pueden obtener mediante una destilación de organohalosilanos recogidos en el depósito colector.

En otra forma de ejecución se hace reaccionar adicionalmente hidrógeno.

30 En una forma de ejecución se obtiene metano doblemente sililado (carbosilano), en especial un bis(silil)metano X<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-SiX<sub>3</sub>.

En otra forma de ejecución se puede obtener adicionalmente bis(silil)metano H<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-SiH<sub>3</sub> y/o un derivado sililorganilado y/o sililhalogenado de bis(silil)metano.

35 Además, en la mezcla de partida pueden estar contenidos adicionalmente uno o varios organohalosilanos, en especial R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub>, siendo R seleccionado en especial a partir del grupo vinilo y etinilo, como educto.

En otra forma de ejecución se pueden obtener adicionalmente uno o varios bis(silil)metanos organosustituidos, en especial RX<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-SiX<sub>3</sub> y/o (RX<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, seleccionándose R en especial a partir del grupo que comprende vinilo y etinilo.

40 El procedimiento según la invención evita los problemas citados inicialmente partiéndose del económico SiX<sub>4</sub> o correspondientes organohalosilanos y metano (inofensivo), u otros compuestos volátiles del grupo de alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos. Estas sustancias se excitan a través de un plasma y se hacen reaccionar, produciéndose, entre otros, los silanos deseados Me<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>, MeSiX<sub>3</sub> y (X<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Otra ventaja consiste en que, mediante sustitución de metano por otros hidrocarburos volátiles, se pueden acoplar también otros grupos al silicio.

45 Esto se consigue también, por ejemplo, haciéndose reaccionar eteno o etino con el tetrahalosilano en el reactor asistido por plasma, pudiéndose obtener vinil- o etinilhalosilanos y los bis(silil)alcanos (X<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, RX<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub> y (RSiX)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (R = vinilo, etinilo).

Si en el reactor de plasma se hacen reaccionar, en lugar de tetrahalosilano, silanos halogenados organosustituidos  $R_nSiX_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) con hidrocarburos, se consigue sintetizar productos con organosustitución superior en el átomo de silicio, o bien aumentar sus fracciones en la mezcla de reacción, partiendo de tetrahalogenuro de silicio.

5 El procedimiento para la organofuncionalización asistida por plasma de  $SiX_4$  u organohalosilanos recorre varios pasos de procedimiento, y se describe como sigue en el ejemplo de  $SiCl_4$  por medio del dibujo.

1. A través de la entrada de gas (1) se introducen  $CH_4$  y  $SiCl_4$  en el reactor (5), y

2. se inflama un plasma bajo presión reducida (0,1-100 hPa) mediante aplicación de campos alternos electromagnéticos,

10 3. en este caso, el reactor puede contener varias zonas de plasma (2) y reposo (3), así como áreas refrigeradas. Los gases de reacción atraviesan el reactor (5) hacia la bomba de vacío,

4. reteniéndose los componentes fácilmente volátiles ( $SiCl_4$ ,  $MeSiCl_3$ ,  $Me_2SiCl_2$ , etc.) mediante congelación (16) (por ejemplo a  $-80^\circ C$  con crióstato),

5. concluyéndose la reacción tras un tiempo determinado, y dejándose la mezcla de silanos recogida en un recipiente de destilación (10), donde

15 6. la misma se puede separar en los componentes aislados mediante destilación fraccionada. En este caso se obtienen  $SiCl_4$  (educto),  $MeSiCl_3$  y  $Me_2SiCl_2$  como líquidos incoloros,

7. obteniéndose además en la zona del reactor depósitos amarillo a parduzcos de oligo- y polisilanos metilados,

8. que se trasladan al depósito colector para polisilanos (13) mediante disolución con  $SiCl_4$ .

## 20 Ejemplos de ejecución

### 1. Modo de proceder general

25 Se pulveriza  $SiCl_4$  con el gas reactivo (aproximadamente 10-15 l/min) en el reactor (5) y se inflama el plasma. En este caso se puede variar a voluntad la proporción volumétrica  $SiCl_4$ /gas reactivo, son posibles otras adiciones de gas inerte o hidrógeno. Como gases reactivos se emplean también mezclas de gases (por ejemplo metano/etileno o metano/hidrógeno) en diferentes proporciones de mezcla. El  $SiCl_4$ /mezcla de productos se recoge a la salida del reactor y se elabora por destilación. En este caso, los productos se aíslan según sus puntos de ebullición y se identifican mediante espectroscopía. En los ejemplos de ejecución aquí descritos, los productos se liberan sensiblemente de  $SiCl_4$ , situándose la formación de producto, según condiciones, entre un 25 y un 60 %. La mezcla de productos se analiza mediante cromatografía de gases, la identidad de compuestos aislados se asegura mediante una comparación de modelos de fragmentación y tiempos de retención con tales muestras auténticas.

30 La formación de productos, bajo las condiciones de plasma predeterminadas, se puede entender formalmente a partir de una combinación de reacciones radicales (por ejemplo  $SiCl_4 \rightarrow Cl \cdot + Cl_3Si \cdot$ ;  $CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + H \cdot$ ;  $Cl_3Si \cdot + H \cdot \rightarrow Cl_3SiH$ ;  $Cl_3Si \cdot + \cdot Me \rightarrow Cl_3SiMe$ ) y reacciones de inserción de carbeno en enlaces Si-C y Si-Si (por ejemplo  $CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2$ ;  $R_3SiCH_3 + | CH_2 \rightarrow R_3SiCH_2CH_3$ ;  $2 Cl_3Si \cdot \rightarrow Cl_3Si-SiCl_3$

35  $| CH_2 \rightarrow Cl_3Si-CH_2-SiCl_3$ , entre otros.

Explicaciones/def.:

> Me = metilo =  $-CH_3$

> Vi = vinilo =  $-CH=CH_2$

40 > Et = etilo =  $-CH_2CH_3$

1.  $SiCl_4$  en presencia de metano,  $CH_4$ :

$Me(H)SiCl_2$  (3 %),  $MeSiCl_3$  (8 %),  $Me_2SiCl_2$  (5 %). Mediante adición de hidrógeno ( $H_2$ ) se aumenta especialmente la fracción de  $Me(H)SiCH_2$ :

Me(H)SiCl<sub>2</sub> (18 %), MeSiCl<sub>3</sub> (17 %), Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (12 %)

Si la fracción de metano se reduce claramente se forma Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> en una fracción de más del 40 %, las fracciones de Me(H)SiCl<sub>2</sub> >> MeSiCl<sub>3</sub> > Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> son ahora claramente más reducidas.

5 Si en lugar de metano se emplea etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, la fracción relativa de radicales metilo y carbenos (CH<sub>3</sub>, o bien : | CH<sub>2</sub>) aumenta en la mezcla de reacción, mediante lo cual se incrementa la fracción de productos metilados y carbosilanos: Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (2,8 %), ViSiCl<sub>3</sub> (25,49 %), MeViSiCl<sub>2</sub> (1,6 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (53 %), ViCl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>Me (17,6 %), además se producen cantidades reducidas de Cl<sub>3</sub>SiH, Me(H)SiCl<sub>2</sub>, Cl<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>.

2. SiCl<sub>4</sub> en presencia de eteno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

10 HSiCl<sub>3</sub> (3 %), ViSiCl<sub>3</sub> (29 %), Cl<sub>3</sub>Si-C≡CH (10,6 %), Vi<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (2,4 %), ViEtSiCl<sub>2</sub> (12,7 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (4,7 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (38 %),

Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>Vi (2,6 %). Si se alimenta apenas una pequeña cantidad de eteno, se producen principalmente hidrocarburos clorados, benceno, y en silanos prácticamente de manera exclusiva Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>, además de una cantidad reducida de ViSiCl<sub>3</sub>. Si al eteno se añade metano adicional, CH<sub>4</sub>, se forman los siguientes productos:

15 HSiCl<sub>3</sub> (2 %), MeSiCl<sub>3</sub> (1 %), Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (< 1 %), Cl<sub>3</sub>Si-C≡CH (3,4 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (5,2 %), Cl<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub> (26 %), MeViSiCl<sub>2</sub> (0,6 %), EtSiCl<sub>3</sub> en trazas, Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (26 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (1,5 %), Cl<sub>2</sub>ViSi(C≡CH=CH<sub>2</sub>) (18 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (18 %).

20 3. Mediante empleo de metiltriclorosilano, MeSiCl<sub>3</sub>, en lugar de SiCl<sub>4</sub>, en presencia de metano se aumenta claramente la fracción de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Si se emplea la combinación MeSiCl<sub>3</sub>/eteno, se aíslan los siguientes productos:

SiCl<sub>4</sub> (6,9 %), Me<sub>2</sub>ViSiH (1,2 %), ViSiCl<sub>3</sub> (32,2 %), EtSiCl<sub>3</sub> (6,4 %), MeViSiCl<sub>2</sub> (31 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (17,2 %), MeCl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (5,1 %). La combinación MeSiCl<sub>3</sub>/CH≡CH (4-5 l/min) proporciona como productos SiCl<sub>4</sub> (43,4 %), ViSiCl<sub>3</sub> (3,6 %), MeViSiCl<sub>2</sub> (6,8 %), Cl<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> (46,4 %).

25 4. Modo de proceder alternativo con flujos de gas reducidos (en cada caso 0,21/min): se conduce al recipiente de reacción de plasma 5 una mezcla de CH<sub>4</sub> y SiCl<sub>4</sub> (1 : 1) a través de la tobera 1 a una presión de 1 - 2 hPa, y se genera un plasma en la zona de los electrodos de plasma (4). A continuación precipitan cloropolisilanos metilados en el recipiente de reacción de plasma 5 y en el depósito colector 13. Los cloro- y metilclorosilanos más volátiles se condensan en el depósito 7 y se recogen en el depósito 10, mientras que los productos de reacción gaseosos se extraen a través de la tobera 6. En el transcurso de 2,5 h se recogen en el depósito 10 181 g de mezcla de productos, que se separa en los productos aislados a través de la columna de destilación 9. En este caso, a partir de la mezcla de productos se obtienen 21,6 g de MeSiCl<sub>3</sub> y 1,8 g de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> como líquidos incoloros. Los cloropolisilanos metilados se trasladan al depósito colector 13 desde el depósito de reacción de plasma 5 mediante disolución en SiCl<sub>4</sub>, y se extraen a través de la tobera de salida de fondo (11).

35 El procedimiento para el metilado de tetraclorosilano se representa en el dibujo con los siguientes signos de referencia:

1. tobera de alimentación de tetracloruro de silicio y metano

2. zona de reacción de plasma

3. zona de reposo de plasma

40 4. electrodos de plasma

5. depósito de reacción de plasma

6. tobera para la bomba de vacío

7. recipiente colector de congelación

8. refrigerante

- 5
9. columna de destilación
  10. depósito de reacción
  11. tobera de salida de fondo
  12. válvula de salida
  13. depósito colector 1
  14. válvula de servicio para alimentación de gas protector o vacío
  15. depósito colector 2
  16. dispositivo de congelación

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la síntesis de organohalosilanos, caracterizado porque mediante inflamación de un plasma en una mezcla constituida por uno o varios compuestos orgánicos volátiles a partir del grupo de alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos con  $\text{SiX}_4$  y/o organohalosilanos  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ;  $n = 1-4$ ;  $\text{R} =$  alquilo, alqueno, alquino, alquilo, arilo), se forman organohalosilanos de la fórmula aditiva general  $\text{R}^1_m\text{R}^2_o\text{SiX}_{4-p}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ;  $p = 1-4$ ,  $p = m+o$ ;  $m = 1-4$ ;  $o = 0-3$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  alquilo, alqueno, alquino, alquilo, arilo) y/o carbosilanos de la fórmula aditiva general  $\text{R}^3_q\text{SiX}_{3-q}\text{CH}_2\text{SiR}^4_r\text{X}_{3-r}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ;  $q = 0-3$ ;  $r = 0-3$ ;  $\text{R}^3, \text{R}^4 =$  alquilo, alqueno, alquino, alquilo, arilo).
- 2.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reactivos se hace reaccionar mediante aplicación de un plasma no isotérmico.
- 3.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la mezcla de reactivos se hace reaccionar bajo presión reducida, en especial a una presión de 0,01-100 hPa, preferentemente de 1,0-10,0 hPa.
- 4.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de reactivos se conduce a través de al menos una zona de reacción de plasma, en especial a través de varias zonas de reacción y reposo, que son sucesivas alternadamente.
- 5.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de reactivos se hace reaccionar en un reactor de plasma a temperaturas de reacción de  $-80^\circ\text{C}$  a  $+400^\circ\text{C}$ , preferentemente de  $0^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ .
- 6.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los productos de reacción se obtienen en un depósito colector (7) tras el reactor de plasma mediante condensadores de congelación a aproximadamente  $-80^\circ\text{C}$ .
- 7.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los organohalosilanos de un depósito de destilación (10) se obtienen en una columna de destilación (9) mediante destilación, y se recogen en un depósito colector (15).
- 8.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se emplea metano por separado, o adicionalmente a metano, se emplean otros compuestos volátiles del grupo de compuestos alifáticos y/o aromáticos, en especial etano, eteno y/o etino.
- 9.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en lugar de o adicionalmente a silanos halogenados alquilados se obtienen silanos halogenados arilados, empleándose compuestos aromáticos en lugar de o adicionalmente a alcanos, se obtienen silanos halogenados alquilados, empleándose alquenos en lugar de o adicionalmente a alcanos, o se obtienen silanos halogenados alquilados, empleándose alquinos en lugar de o adicionalmente a alcanos.
- 10.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se obtienen organohalosilanos con diferentes sustituyentes organilo.
- 11.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se hacen reaccionar uno o varios compuestos volátiles del grupo de silanos halogenados u organohalosilanos, en especial  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  y/o  $\text{SiBr}_4$  y/o metiltriclorosilano.
- 12.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los compuestos volátiles, preferentemente de la fórmula  $\text{MeSiX}_3$ , se pueden obtener mediante una destilación de organohalosilanos recogidos en el depósito colector (15).
- 13.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se hace reaccionar adicionalmente hidrógeno.
- 14.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se obtiene metano doblemente sililado (carbosilano), en especial un bis(silil)metano  $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_3$ , un bis(silil)metano  $\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiH}_3$  y/o un derivado sililorganilado y/o sililhalogenado de bis(silil)metano, o uno o varios bis(silil)metanos organosustituidos, en especial  $\text{RX}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_3$  y/o  $(\text{RX}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$ , seleccionándose R en especial a partir del grupo vinilo y etinilo.

15.- Procedimiento para la síntesis asistida por plasma de organohalosilanos según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en la mezcla de reacción están contenidos adicionalmente uno o varios organohalosilanos, en especial  $R_nSiX_{4-n}$ , siendo R seleccionado en especial a partir del grupo vinilo y etinilo, como educto.



