

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 189**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12813282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2800752**

54 Título: **Método para la preparación de di-organo-dialcoxisilanos**

30 Prioridad:

03.01.2012 EP 12000022

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

06.07.2016

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)**

**P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA**

72 Inventor/es:

**SAINANI, JAIPRAKASH BRIJLAL;
VIMALKUMAR, MAHENDRABHAI PATEL y
DAVADRA, MAHESH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 576 189 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

Método para la preparación de di-organo-dialcoxisilanos

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de di-organo-dialcoxisilanos, en particular, di-organo-dialcoxisilanos en los que uno o los dos sustituyentes orgánicos son voluminosos.

Se incluyen di-organo-dialcoxisilanos, entre otras cosas, como modificadores estéricos en catalizadores para la producción de polipropilenos. Un uso particularmente ventajoso para ello son los dialcoxisilanos disustituídos en los que los sustituyentes orgánicos son cadenas de alquilo ramificadas.

Es bien sabido que los di-organodialcoxisilanos se pueden producir por alquilación o arilación de tetraalcoxisilanos y solo de vez en cuando se producen mediante la reacción de trialcoxisilanos mono-sustituídos con reactivos de Grignard (Houben-Weilo, Methods 25 of Organic Chemistry, XIII/5, 180 p).

15 Sin embargo, como regla general, los productos de reacción se producen como mezclas de di-organo-dialcoxisilanos con mono-organo-trialcoxisilanos y/o tri-organo-monoalcoxisilanos, de modo que el aislamiento del di-organo-dialcoxisilano deseado requiere una etapa de separación.

20 En este sentido el documento de Estados Unidos 4.958.041 desvela que se pueden producir fácilmente ciertos di-organo-dialcoxisilanos con altos rendimientos haciendo reaccionar mono-organo-trialcoxisilanos o tetraalcoxisilanos con reactivos de Grignard de fórmula general R-Mg-X en disolventes apropiados. Los presentes inventores han observado que este método solo permite la producción de ciertos di-organo-dialcoxisilanos. En particular, los presentes inventores comprobaron que si el reactivo de Grignard contiene grupos orgánicos bastante voluminosos y en función del tipo de tetraalcoxisilano usado, la reacción propuesta en el documento de Estados Unidos 4.958.041 dará lugar principalmente a mono-organo-trialcoxisilanos y poca o ninguna cantidad de di-organo-dialcoxisilanos. Por otra parte, este método solo permite la preparación de di-organo-dialcoxisilanos en los que los dos grupos orgánicos sean idénticos.

30 La observación de los presentes inventores es respaldada por la publicación "Versatile method for introduction of bulky substituents to alkoxychlorosilanes, Shin Masaoka et al, Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006), 182-192" que desvela en el ejemplo 3.1.21 una reacción de tetra-n-butoxisilano con cloruro de isopropilmagnesio para formar isopropil-tri(n-butoxi)silano como principal producto de reacción.

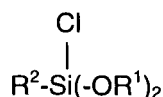
35 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar di-organo-dialcoxisilanos en el que uno o preferentemente los dos sustituyentes orgánicos son voluminosos, usando materias primas fácilmente disponibles, con un proceso relativamente simple, en condiciones de reacción moderadas y que da lugar a rendimientos relativamente altos.

40 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para preparar di-organo-dialcoxisilanos en los que los sustituyentes orgánicos pueden ser diferentes.

En este sentido los presentes inventores han descubierto un método para la preparación de di-organo-dialcoxisilanos que comprende las etapas de

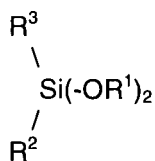
45 a) hacer reaccionar un compuesto de tetraalcoxisilano que tiene la fórmula general $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ con un primer reactivo de Grignard de fórmula general $\text{R}^2\text{-Mg-X}$, para formar un compuesto de mono-organo-trialcoxisilano de fórmula general $\text{R}^2\text{-Si}(\text{-OR}^1)_3$, en el que la relación molar del primer compuesto de Grignard y el compuesto de tetraalcoxisilano es de 1 a 1,5;

50 b) hacer reaccionar el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano de la etapa a) con un agente de cloración para formar un compuesto de mono-organo-di-alcoxisilano clorado de fórmula general,



55 en el que la relación molar entre el compuesto de mono-organo-trialcoxisilano al agente de cloración es de 1 a 1,5;

60 c) hacer reaccionar el compuesto de mono-organo-di-alcoxisilano clorado de la etapa b) con un segundo reactivo de Grignard de fórmula general $\text{R}^3\text{-Mg-X}$ para formar el compuesto de di-organo-di-alcoxisilano de fórmula general,



en el que la relación molar del segundo compuesto de Grignard y el compuesto de dialcoxisilano mono-sustituido clorado es de 1 a 1,5; y

5 en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente contiene un heteroátomo; y X es yodo, bromo o cloro.

10 Los presentes inventores han descubierto que para la formación predominantemente de un compuesto de mono-organo-trialcoxisilano en la etapa a), R^1 y/o R^2 tienen que tener un cierto volumen, es decir, que tienen que producir un cierto efecto de impedimento estérico durante la reacción. Sin querer estar limitados por ello, los presentes inventores creen que este impedimento estérico voluminoso durante la reacción de la etapa a) impide o al menos limita de manera significativa la formación de compuestos de di-organo-dialcoxisilano. El término "predominantemente" como se usa en este documento se debe entender en el sentido de que el rendimiento de la

15 formación del compuesto de mono-organo-trialcoxisilano es al menos el 75 % del rendimiento máximo teórico en base a la cantidad de compuesto de tetraalcoxisilano. Otros factores que se atribuyen a la formación predominantemente de un mono-organo-trialcoxisilano en la etapa a) pueden ser la relación molar del primer reactivo de Grignard y el tetraalcoxisilano y/o las condiciones de reacción, en particular la temperatura de reacción. El experto entenderá que la cantidad de impedimento estérico como resultado de la selección de R^1 y R^2

20 determinará la importancia de estos otros factores. Por ejemplo, la selección de una relación molar del primer reactivo de Grignard y el tetraalcoxisilano por debajo de 1,5, preferentemente por debajo de 1,2, reducirá la posibilidad de formación de compuestos de di-organo-dialcoxisilano en caso de que el impedimento estérico no sea lo suficientemente fuerte para evitar completamente la formación de dichos compuestos. Sin embargo, esta relación molar será menos importante si el impedimento estérico ya de por sí es tan fuerte que no permita la formación de

25 compuestos de di-organo-dialcoxisilano.

Preferentemente, R^1 y R^2 y/o las condiciones de reacción se seleccionan de manera que el rendimiento del producto obtenido en la etapa s) sea de al menos el 85 %.

30 Con el fin de preparar un compuesto de di-organo-dialcoxisilano, la etapa a) va seguida de una etapa b), en la que un grupo alcoxi está sustituido con un átomo de cloro, después de lo cual en la etapa c) se lleva a cabo una segunda reacción de Grignard para reemplazar este átomo de cloro con un grupo orgánico R^3 . Este grupo orgánico R^3 puede ser igual o diferente a R^2 , y por tanto permite la preparación de una amplia variedad de dialcoxisilanos sustituidos voluminosos, es decir, una amplia variedad de di-organo-dialcoxisilanos.

35 Una ventaja de la presente invención es que permite el uso de materias primas fácilmente disponibles y de bajo coste tales como tetrametoxisilano y tetraetoxisilano. Otras ventajas de la presente invención son que el rendimiento de la reacción es relativamente alto y que la preparación se puede llevar a cabo en condiciones de reacción moderadas.

40 R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente contiene un heteroátomo.

45 Preferentemente, al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en un carbono secundario o terciario situado en posición α y/o β al átomo de silicio.

Preferentemente, R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que

50 opcionalmente contiene un heteroátomo y al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono en un carbono secundario o terciario situado en posición α y/o β al átomo de silicio.

Preferentemente, R^1 es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono y lo más preferentemente de 5 a 10 átomos de carbono. R^1 puede ser un grupo alquilo que

55 tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente se selecciona de un grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, preferentemente etilo, metilo, n-propilo e iso-propilo. Lo más preferentemente, R^1 es metilo o etilo. R^1 opcionalmente contiene un heteroátomo. R^1 también puede ser un grupo hidrocarburo cíclico con 3 a 10 átomos de carbono, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, o un grupo bencilo. R^1 también puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo que contiene un anillo hidrocarbonado que tiene de 5 a 8 átomos de carbono. Preferentemente R^1 no

60

contiene un heteroátomo.

Preferentemente, R^2 es un grupo hidrocarburo terciario, o un grupo hidrocarburo cíclico que tiene preferentemente un anillo de 5 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo que contiene un anillo hidrocarbonado que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, con la condición de que si R^1 es metilo el hidrocarburo cíclico tiene un anillo de 6 a 20 átomos de carbono. Los presentes inventores han descubierto que si R^1 se selecciona para que sea metilo, el impedimento estérico obtenido por un grupo R^2 cíclico que tiene menos de 6 átomos de carbono posiblemente da lugar a más formación de productos de reacción que no sean el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano deseado, es decir, un rendimiento de formación del compuesto de mono-organo-trialcoxisilano inferior al 75 %. Como consecuencia se necesita una etapa de separación para obtener el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano deseado. Más preferentemente, R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos que tienen un anillo de 5 o 6 átomos de carbono e hidrocarburos terciarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos adecuados de grupos R^2 incluyen etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, bencilo. Ejemplos de grupos R^2 que son grupos alquilo que contienen un anillo son 1-metil-ciclohexilo, 1-etil-ciclohexilo y similares. Los hidrocarburos cíclicos también pueden contener ramificaciones. R^2 opcionalmente contiene un heteroátomo. Preferentemente R^2 no contiene un heteroátomo.

R^1 puede ser igual o diferente de R^2 . Preferentemente R^1 es diferente de R^2 .

R^3 puede ser un compuesto de hidrocarburo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que opcionalmente contiene un heteroátomo. Preferentemente R^3 no contiene un heteroátomo.

R^3 se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos que tienen un anillo de 5 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados secundarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados terciarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. R^3 , además, puede ser un grupo alquilo que contiene un anillo (grupo hidrocarburo cíclico), o R^3 puede ser un compuesto de hidrocarburo cíclico. Ejemplos de R^3 son n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, bencilo, 1-metil-ciclohexilo, 1-etil-ciclohexilo, propilciclopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, iso-propilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetilpropilo, 1-metil-1-etilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1,1,2-trimetilpropilo.

R^3 puede ser igual o diferente de R^2 , preferentemente R^3 es diferente de R^2 .

En una realización preferida, R^1 es un grupo hidrocarburo, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo cíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, R^2 es un grupo hidrocarburo secundario o más preferentemente terciario o un grupo hidrocarburo cíclico que tiene preferentemente un anillo de 5 a 20 átomos de carbono, con la condición de que si R^1 es metilo el hidrocarburo cíclico tiene un anillo de 6 a 20 átomos de carbono.

El agente de cloración usado en el método de la presente invención puede ser cualquier compuesto capaz de clorar el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano de la etapa a). Los agentes de cloración inorgánicos son especialmente adecuados para el método de la presente invención, tales como HCl, $AlCl_3$, $SOCl_2$, PCl_5 y PCl_3 y $ZnCl_2$, siendo los más preferidos HCl y $SOCl_2$ en vista de su disponibilidad y reactividad.

Los reactivos de Grignard usados en la presente invención normalmente son conocidos en la técnica y se pueden preparar de cualquier manera conocida para el experto, como se describe por ejemplo en Grignard Reagents New developments de H.G. Richey 2000 (ISBN 0471999083).

Etapa a)

La temperatura en la etapa a) se puede mantener entre 0 °C y 25 °C, preferentemente entre 5 y 10 °C. La reacción se puede mantener en medio de este intervalo hasta que la reacción de la etapa a) se haya completado (tal como se comprueba por cromatografía de gases), lo que significa que al menos ha reaccionado hasta el 85 % o preferentemente al menos el 95 % del compuesto de tetraalcoxisilano. A temperaturas más bajas la velocidad de reacción se vuelve indeseablemente baja; mientras que las temperaturas más altas pueden producir más subproductos, es decir, disminuir el rendimiento de la reacción.

La mezcla de reacción se puede mantener a la temperatura de reacción durante un cierto tiempo, por ejemplo, entre 1 a 10 horas, preferentemente entre 3 y 8 horas, para completar aún más la reacción.

La reacción de Grignard de la etapa a) se puede llevar a cabo en cualquiera de los disolventes de tipo éter conocidos, tales como por ejemplo t-butil metil éter y dietil éter, o en un disolvente mixto de un disolvente de tipo éter con un disolvente aprótico tal como hexano, heptano, tolueno, y xileno.

La reacción en la etapa a) normalmente se lleva a cabo en atmósfera inerte, tal como por ejemplo en nitrógeno o argón, porque la presencia de oxígeno en el sistema de reacción provoca una reacción con el reactivo de Grignard, produciendo así la reducción del rendimiento.

5 Después de la terminación de la reacción de la etapa a), para disolver la sal de magnesio se puede añadir una cantidad apropiada de una solución de cloruro de amonio acuoso saturado o un ácido sulfúrico diluido. La cantidad de la solución de cloruro de amonio acuoso saturado o un ácido sulfúrico diluido depende de la cantidad del tetraalcoxisilano. Por ejemplo, se puede añadir una solución saturada de cloruro de amonio de 10 a 15 ml aproximadamente a 10 g de tetraalcoxisilano. A continuación, normalmente la capa orgánica se separa de la capa acuosa. La capa orgánica separada de esta forma se puede purificar por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo por destilación fraccionada a presión atmosférica o reducida, con lo que se puede recuperar una fracción que consiste en el producto de reacción deseado, que es el monoalcoxisilano.

15 Dependiendo del efecto estérico que tenga la combinación de grupos R^1 y R^2 seleccionados, la relación molar del primer compuesto de Grignard y el compuesto de tetraalcoxisilano puede tener que ser de 1 a 1,5, preferentemente de 1 a 1,2 y más preferentemente de entre 1 y 1,1, a fin de evitar la formación no deseable de compuesto de di-organo-dialcoxisilano. En caso de que la relación sea inferior a 1, el tetraalcoxisilano permanece sin reaccionar; mientras que relaciones más altas producen más subproductos, es decir, disminuyen el rendimiento de la reacción.

20 Los materiales usados en la etapa a) se pueden añadir en cualquier orden y se mezclan de cualquier manera conocida en la técnica.

25 El tetraalcoxisilano en la etapa a) puede ser un único compuesto de tetraalcoxisilano o una mezcla de diferentes compuestos de tetraalcoxisilano, preferentemente un único compuesto de tetraalcoxisilano. Del mismo modo, el primer reactivo de Grignard en la etapa a) puede ser un único primer reactivo de Grignard o una mezcla de diferentes primeros reactivos de Grignard, preferentemente un único primer reactivo de Grignard.

Etapa b)

30 Durante la etapa b), la temperatura de reacción se puede mantener a temperaturas moderadas, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 50 °C, preferentemente a temperatura ambiente, tal como entre 15 y 30 °C. Al aplicar una temperatura fuera de estos intervalos disminuiría el rendimiento de la reacción. Por medio de cualquier método de separación conocido en la técnica, por ejemplo mediante destilación, particularmente mediante destilación al vacío, se puede obtener el compuesto de mono-organo-di-alcoxisilano clorado.

35 Los materiales usados en la etapa b) se pueden añadir en cualquier orden y se mezclan de cualquier manera conocida en la técnica. Preferentemente, el agente clorado se puede añadir gradualmente al mono-organo-tri-alcoxisilano, en un cierto periodo de tiempo, tal como dentro de un máximo de 1 hora.

40 La cantidad de agente de cloración preferentemente es equivalente a la cantidad de compuesto de mono-organo-trialcoxisilano, sin embargo, la relación molar entre el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano al agente de cloración puede variar de 1 a 1,5, preferentemente 1 a 1,2, más preferentemente de 1 a 1,1. En caso de que la relación esté por debajo de 1, el mono-organo-tri-alcoxisilano permanece sin reaccionar; mientras que relaciones más altas producen más subproductos, es decir, disminuyen el rendimiento de la reacción.

45 El producto de reacción obtenido en la etapa b) a continuación se puede purificar mediante cualquier medio conocido en la técnica, preferentemente por medio de destilación.

50 El agente de cloración puede ser un único agente de cloración o una mezcla de diferentes agentes de cloración. Se prefiere un único agente de cloración.

Etapa c)

55 La temperatura en la etapa c) se puede mantener entre 0 °C y 25 °C, preferentemente entre 5 y 10 °C. La reacción se puede mantener en medio de este intervalo hasta que se complete la reacción de la etapa c) (tal como se comprueba por cromatografía de gases), lo que significa que al menos ha reaccionado hasta el 95 % del compuesto de organo-mono-di-alcoxisilano. A temperaturas más bajas la velocidad de reacción se vuelve indeseablemente baja; mientras que temperaturas más altas pueden producir más subproductos, es decir, disminuir el rendimiento de la reacción.

60 La mezcla de reacción se puede mantener a la temperatura de reacción durante un cierto tiempo, por ejemplo, entre 1 y 10 horas, preferentemente entre 3 y 8 horas, para completar la reacción.

65 La reacción de Grignard de la etapa c) se puede llevar a cabo en cualquiera de los disolventes de tipo éter conocidos, tales como por ejemplo t-butil metil éter y dietil éter, o en un disolvente mixto de un disolvente de tipo éter con un disolvente aprótico tal como hexano, heptano, tolueno, y xileno.

La reacción en la etapa c) normalmente se lleva a cabo en una atmósfera inerte, tal como por ejemplo en nitrógeno o argón, porque la presencia de oxígeno en el sistema de reacción provoca una reacción con el reactivo de Grignard produciendo así la reducción del rendimiento.

5 Después de la terminación de la reacción de la etapa c), para disolver la sal de magnesio se puede añadir una cantidad apropiada de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio o de un ácido sulfúrico diluido. La cantidad de la solución de cloruro de amonio acuoso saturado o ácido sulfúrico diluido normalmente depende de la cantidad de mono-organo-di-alcoxisilano. Por ejemplo, se puede añadir una solución saturada de cloruro de amonio de 10 a 15 ml aproximadamente a 14 g de mono-organo-di-alcoxisilano. A continuación, normalmente la capa orgánica se separa de la capa acuosa. La capa orgánica separada de este modo se puede purificar por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo por destilación fraccionada a presión atmosférica o reducida, con lo que se puede recuperar una fracción que consiste en el producto de reacción deseado, que es el compuesto de di-organo-di-alcoxisilano.

15 La relación molar del segundo compuesto de Grignard y el compuesto de dialcoxi silano mono-sustituido clorado es de 1 a 1,5 preferentemente de 1 a 1,2, más preferentemente de 1 a 1,1. En caso de que la relación sea inferior a 1, el dialcoxi silano monosustituido clorado permanece sin reaccionar; mientras que relaciones más altas producen más subproductos, es decir, disminuyen el rendimiento de la reacción.

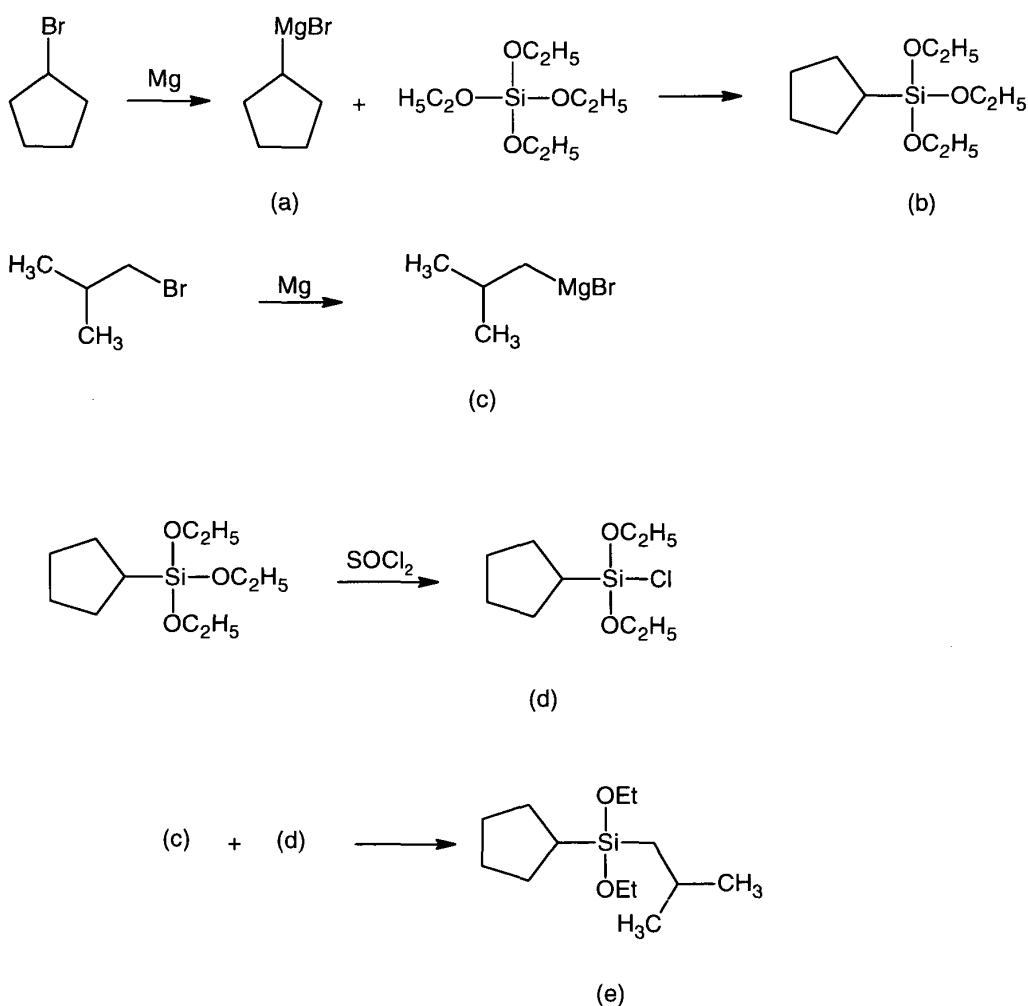
20 El segundo reactivo de Grignard en la etapa c) puede ser un único segundo reactivo de Grignard o una mezcla de diferentes segundos reactivos de Grignard; preferentemente un único segundo reactivo de Grignard.

25 Los materiales usados en la etapa c) se pueden añadir en cualquier orden y se mezclan de cualquier manera conocida en la técnica. Preferentemente, el segundo reactivo de Grignard se prepara por separado y se añade después al dialcoxi silano mono-sustituido clorado. Después de esto, la mezcla se puede mantener a temperatura de reflujo (determinada normalmente por el punto de ebullición del disolvente) hasta que se complete la reacción, generalmente entre 1 y 6 horas, preferentemente entre 3-6 horas.

30 Ahora se explicará adicionalmente el método de acuerdo con la presente invención por medio de dos ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Preparación de ciclopentilisobutildietoxisilano (e):

El esquema general de reacción para preparar ciclopentilisobutildietoxisilano es el siguiente:



(a) Preparación de bromuro de ciclopentilmagnesio (1^{er} reactivo de Grignard):

- 5 Se cargaron 1,8 gramos (0,074 mol) de magnesio metálico y 25 ml de t-butil metil éter en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un aparato de agitación, en atmósfera de nitrógeno. Después de iniciar la agitación, desde el embudo de goteo se añadió gota a gota cristal de yodo y una solución que tiene 10,0 gramos (0,067 mol) de bromuro de ciclopentilo y 0,2 gramos de 1,2-dibromoetano diluidos con 25 ml de t-butil metil éter durante un periodo de 6 horas a reflujo de t-butil metil éter. Después de la adición, se llevó a cabo la agitación durante 4 horas a reflujo para obtener una solución en éter de bromuro de ciclopentilmagnesio.

(b) Preparación de ciclopentiltrietoxisilano:

- 15 Se cargaron 60 ml de t-butil metil éter seco y 14,0 gramos (0,067 mol) de tetraetoxisilano en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y un aparato de agitación en atmósfera de nitrógeno y se añadió lentamente la solución de bromuro de ciclopentilmagnesio preparada anteriormente en (a) manteniendo la temperatura interna por debajo de 10 °C. Después de completarse la adición, se lleva a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 6 horas y a temperatura de reflujo durante 2 horas. A la masa de reacción resultante se le añadió gota a gota 10-20 ml de solución de cloruro de amonio acuoso saturado para disolver la sal de magnesio. La capa orgánica se separó de la capa acuosa, se secó y se evaporó para dar ciclopentiltrietoxisilano en bruto. El producto en bruto se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, obteniéndose 12 gramos de ciclopentiltrietoxisilano puro (76 % del rendimiento máximo teórico en base a la cantidad de tetraetoxisilano).

(c) Preparación de bromuro de isobutilmagnesio (2^o reactivo de Grignard):

- 25 Se cargaron 1,8 gramos (0,074 mol) de magnesio y 25 ml de dietil éter en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un aparato de agitación, en atmósfera de nitrógeno. Después de iniciar la agitación, desde el embudo de goteo se añade gota a gota cristal de yodo y una solución que tiene 9,3 gramos (0,067 mol) de bromuro de isobutilo y 0,2 gramos de 1,2-dibromoetano diluido con 25 ml de dietil diéter durante un periodo de 2 horas a reflujo de dietil éter. Después de la adición, se llevó a cabo la agitación durante 2 horas a reflujo para obtener una solución en éter de bromuro de isobutilmagnesio.

(d) Preparación de clorociclopentildietoxisilano:

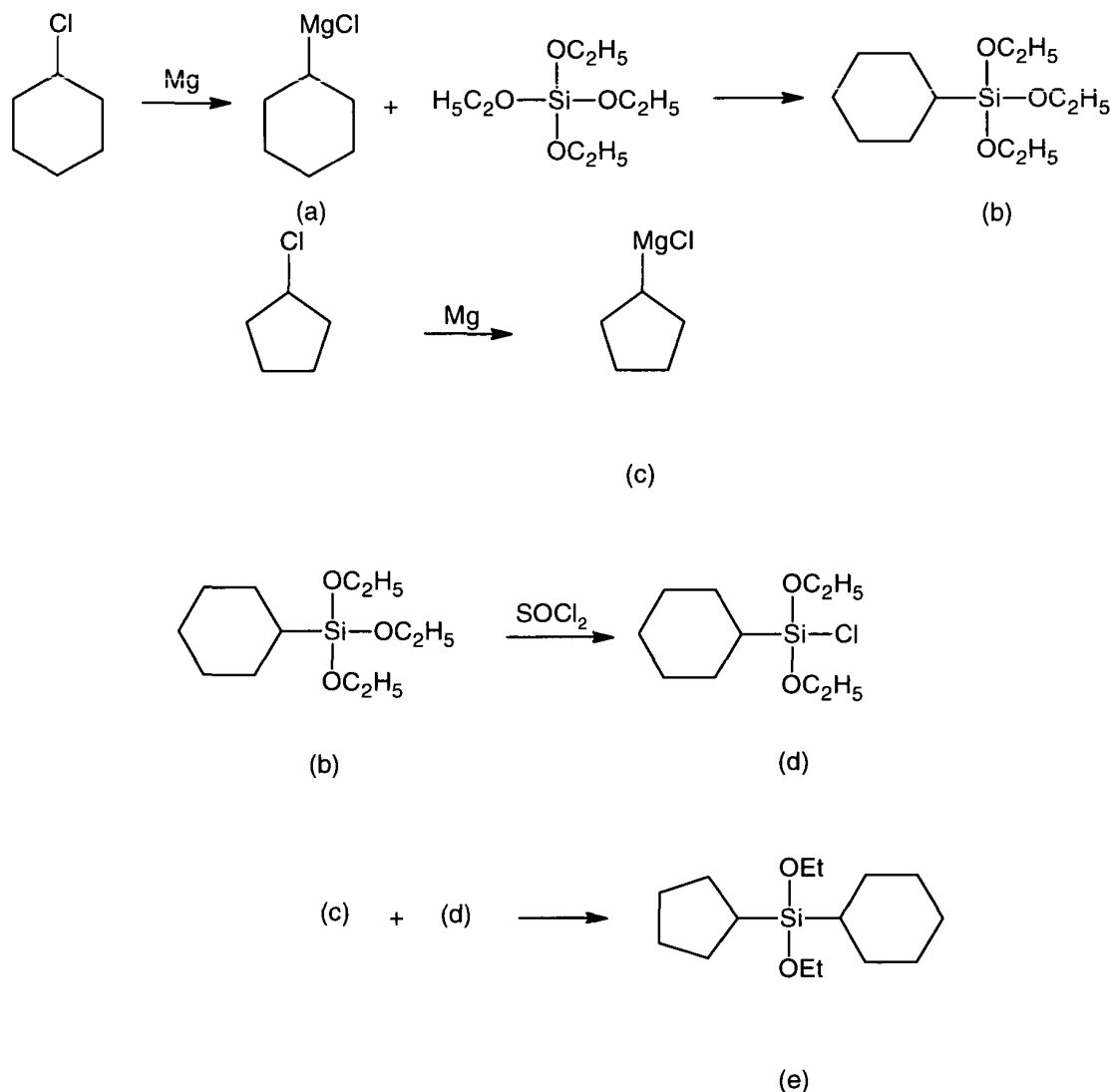
Se añadieron gota a gota 5,4 gramos de cloruro de tionilo (0,045 mol) a 25 °C en 1 hora a una mezcla agitada de 10,5 gramos (0,045 mol) de ciclopentiltrietoxisilano (b) y DMF (0,1 ml). La masa de reacción se agitó durante 4 horas a 25 °C y se destiló al vacío para dar 8,4 gramos de clorociclopentildietoxisilano (d) (83,8 %).

(e) Preparación de ciclopentilisobutildietoxisilano:

Se cargaron 50 ml de dietil éter seco y 14,0 gramos (0,063 mol) de clorociclopentildietoxisilano (d) en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y un aparato de agitación en atmósfera de nitrógeno y se añadió lentamente la solución preparada anteriormente de bromuro de isobutilmagnesio manteniendo la temperatura interna por debajo de 10 °C. Después de completarse la adición, se lleva a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 6 horas y a temperatura de reflujo durante 2 horas. A la masa de reacción resultante se le añadió gota a gota 10-20 ml de solución de cloruro de amonio acuoso saturado para disolver la sal de magnesio. La capa orgánica se separó de la fase acuosa, se secó y se evaporó para dar ciclopentilisobutildietoxisilano en bruto. Este producto en bruto se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, dando 12 gramos (78 %) de ciclopentilisobutildietoxisilano puro.

Ejemplo 2: Preparación de ciclohexilciclopentildietoxisilano (e):

El esquema general de reacción para preparar ciclohexilciclopentildietoxisilano es el siguiente:



25 (a) Preparación de cloruro de ciclohexilmagnesio (1^{er} reactivo de Grignard):

Se cargaron 2,18 gramos (0,09 mol) de magnesio y 25 ml de dietil éter en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un aparato de agitación, en atmósfera de nitrógeno. Después de

iniciar la agitación, desde el embudo de goteo se añadió gota a gota cristal de yodo y una solución que tiene 9,5 gramos (0,08 mol) de cloruro de ciclohexilo y 0,2 gramos de 1,2-dibromoetano diluido en 25 ml de dietil éter durante un periodo de 2 horas a reflujo de dietil éter. Después de la adición, se llevó a cabo la agitación durante 4 horas a reflujo para obtener una solución en éter de bromuro de ciclohexilmagnesio.

5

(b) Preparación de ciclohexiltrietoxisilano:

Se cargaron 60 ml de dietil éter seco y 14,0 gramos (0,067 mol) de tetraetoxisilano en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y un aparato de agitación en atmósfera de nitrógeno y encima se añadió lentamente la solución preparada de cloruro de ciclohexilmagnesio mientras se mantiene la temperatura interna por debajo de 10 °C. Después de completar la adición, se lleva a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 6 horas y a temperatura de reflujo durante 2 horas. A la masa de reacción resultante se le añadió gota a gota 10-20 ml de solución de cloruro de amonio acuoso saturado para disolver la sal de magnesio. La capa orgánica se separó de la capa acuosa, se secó y se evaporó para dar ciclohexiltrietoxisilano en bruto. Este producto en bruto se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, produciendo 14,2 gramos de ciclohexiltrietoxisilano puro (86 % del rendimiento máximo teórico en base a la cantidad de tetraetoxisilano).

10

15

(c) Preparación de cloruro de ciclopentilmagnesio (2º reactivo de Grignard):

Se cargaron 1,8 gramos (0,074 mol) de magnesio y 25 ml de dietil éter en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un aparato de agitación, en atmósfera de nitrógeno. Después de iniciar la agitación, desde el embudo de goteo se añadió gota a gota cristal de yodo y una solución que tiene 7,6 gramos (0,072 mol) de cloruro de ciclopentilo y 0,2 gramos de 1,2-dibromoetano diluido en 25 ml de dietil éter durante un periodo de 2 horas a reflujo de dietil éter. Después de la adición, se llevó a cabo la agitación durante 6 horas a reflujo para obtener una solución en éter de cloruro de ciclopentilmagnesio (c).

20

25

(d) Preparación de clorociclohexildietoxisilano:

Se añadieron 11,6 gramos (0,0975 mol) de cloruro de tionilo gota a gota a 25 °C en 1 hora a una mezcla agitada de 20 gramos (0,08 mol) de ciclohexiltrietoxisilano (b) y DMF (0,1 ml). La masa de reacción se agitó durante 4 horas a 25 °C y se destila al vacío para dar 15,4 gramos de clorociclohexildietoxisilano (d) (81 %).

30

(e) Preparación de ciclopentilciclohexildietoxisilano:

Se cargaron 60 ml de dietil éter seco y 14,0 gramos (0,063 mol) de clorociclohexildietoxisilano (d) en un matraz de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y un aparato de agitación en atmósfera de nitrógeno y se añadió lentamente la solución preparada anteriormente de cloruro de ciclopentilmagnesio (2º reactivo de Grignard) manteniendo la temperatura interna por debajo de 10 °C. Después de completarse la adición, se lleva a cabo la agitación a temperatura ambiente durante 6 horas y a temperatura de reflujo durante 5 horas. A la masa de reacción resultante se le añadió gota a gota 10-20 ml de solución de cloruro de amonio acuoso saturado para disolver la sal de magnesio. La capa orgánica se separó de la fase acuosa, se secó y se evaporó para dar ciclopentilisobutildietoxisilano en bruto. Este producto en bruto se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, dando 12 gramos (75 %) de ciclopentilisobutildietoxisilano puro.

35

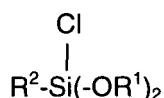
40

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un compuesto de di-organo-di-alcoxisilano que comprende las etapas de

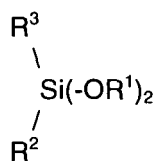
5 a) hacer reaccionar un compuesto de tetraalcoxisilano que tiene la fórmula general $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ con un primer reactivo de Grignard de fórmula general $\text{R}^2\text{-Mg-X}$, para formar un compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano de fórmula general $\text{R}^2\text{-Si}(\text{-OR}^1)_3$, en el que la relación molar del primer compuesto de Grignard y el compuesto de tetraalcoxisilano es de 1 a 1,5;

10 b) hacer reaccionar el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano de la etapa a) con un agente de cloración para formar un compuesto de mono-organo-di-alcoxisilano clorado de fórmula general,



en el que la relación molar entre el compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano al agente de cloración es de 1 a 1,5;

15 c) hacer reaccionar el compuesto de mono-organo-di-alcoxisilano clorado de la etapa b) con un segundo reactivo de Grignard de fórmula general $\text{R}^3\text{-Mg-X}$ para formar el compuesto de di-organo-di-alcoxisilano de fórmula general,



20 en el que la relación molar del segundo compuesto de Grignard y el compuesto de dialcoxi silano mono-sustituido clorado es de 1 a 1,5; y

en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente contiene un heteroátomo; y X es yodo, bromo o cloro.

25 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en un carbono secundario o terciario situado en posición α y/o β respecto al átomo de silicio.

30 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el agente de cloración se selecciona del grupo que consiste en HCl , AlCl_3 , SOCl_2 , PCl_5 , PCl_3 , ZnCl_2 , preferentemente HCl y SOCl_2 .

4. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-3, en el que la temperatura de reacción en la etapa a) se mantiene entre 0 y 25 °C.

35 5. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-4, en el que en la etapa a) la relación molar del primer compuesto de Grignard y el compuesto de tetraalcoxisilano es de 1 a 1,2.

40 6. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-5, en el que en la etapa b) la relación molar del compuesto de mono-organo-tri-alcoxisilano y el agente de cloración es de 1 a 1,2, más preferentemente de 1 a 1,1.

7. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-6, en el que en la etapa c) la relación molar del segundo compuesto de Grignard y el compuesto de dialcoxi silano mono-sustituido clorado es de 1 a 1,2.

45 8. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-7, en el que R^1 es un grupo hidrocarburo que tiene de uno a diez átomos de carbono y se selecciona preferentemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, preferentemente etilo, metilo, n-propilo e iso-propilo.

50 9. Método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores 1-8, en el que R^2 es un grupo hidrocarburo secundario o terciario o un grupo hidrocarburo cíclico que tiene preferentemente un anillo de 5 a 20 átomos de carbono, con la condición de que si R^1 es metilo el hidrocarburo cíclico tiene un anillo de 6 a 20 átomos de carbono.

55 10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que R^1 es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y R^3 puede ser igual o diferente a R^2 .

11. Método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos que tienen un anillo de 5 o 6 átomos de carbono e hidrocarburos terciarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.
- 5 12. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores 1-11, en el que R^3 es un compuesto de hidrocarburo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que opcionalmente contiene un heteroátomo.
- 10 13. Método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores 1-12, en el que R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos que tienen un anillo de 5 a 10 átomos de carbono, grupos hidrocarbonados secundarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados terciarios que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.