

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 733**

51 Int. Cl.:

C01B 33/08 (2006.01)

C01B 33/107 (2006.01)

C01B 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2011 PCT/EP2011/068534**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12062560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 11779126 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2637968**

54 Título: **Procedimiento para el desdoblamiento selectivo de silanos superiores**

30 Prioridad:

09.11.2010 DE 102010043648

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

21.02.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜH, EKKEHARD y
RAULEDER, HARTWIG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 733 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

Procedimiento para el desdoblamiento selectivo de silanos superiores

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de silicio monoméricos y/o diméricos que contienen un halógeno y/o hidrógeno a partir de silanos inorgánicos que tienen por lo menos tres átomos de silicio unidos directamente entre ellos por enlaces covalentes, cuyos sustituyentes se seleccionan entre un halógeno, hidrógeno y/u oxígeno, siendo convertido químicamente el silano inorgánico oligomérico en presencia de un halogenuro de hidrógeno de modo catalizado por un catalizador que contiene nitrógeno.

10 En las industrias de semiconductores y solar pasan a emplearse compuestos de silicio policristalinos muy puros. En el caso de la preparación de silicio policristalino resultan en los diferentes procesos parciales unos silanos oligoméricos de alto punto de ebullición p.ej., entre otros, también oligoclorosilanos con 3 ó 4 átomos de silicio en la molécula. Ciertamente estos oligoclorosilanos tienen una alta pureza condicionada por la preparación, pero ellos hasta ahora no tienen ninguna alta relevancia técnica de aplicaciones.

15 Así, el documento de solicitud de patente internacional WO 2006/125425 A1 divulga un procedimiento en dos etapas para la preparación de silicio a granel a partir de halógenosilanos. En la primera etapa se someten preferiblemente unos halógenosilanos tales como fluoro- o clorosilanos, en presencia de hidrógeno, a una descarga en plasma. En la segunda etapa que sigue a continuación, la mezcla de polisilanos obtenida a partir de la primera etapa se piroliza a unas temperaturas a partir de 400 °C, preferiblemente a partir de 700 °C, para dar silicio. Se conoce la transformación de clorosilanos oligoméricos en presencia de tetraclorosilano para dar ácido silícico pirógeno (documento de solicitud de patente alemana DE 10 2006 009953 A1).

20 El documento de patente europea EP 653 510 A1 divulga un procedimiento para la preparación de compuestos de silicio monoméricos y/o diméricos a partir de una mezcla que comprende silanos inorgánicos oligoméricos, siendo sometida la mezcla en presencia de cloruro de hidrógeno a una conversión química de modo catalizado por un catalizador que contiene carbón activo, platino, una zeolita o $AlCl_3$.

25 El hexaclorosilano es muy interesante como precursor para bajas temperaturas, con el fin de producir p.ej. capas de nitruro de silicio (SiN).

30 Fue misión del presente invento hacer a unos oligoclorosilanos aprovechables en cuanto a la técnica de aplicaciones o respectivamente utilizarlos para la preparación de silanos interesantes, particularmente silanos de bajo peso molecular. Fue misión del presente invento, además, poner a disposición un procedimiento rentable, en el que se puedan transformar compuestos de silicio oligoméricos en silanos monoméricos y/o diméricos. Fue misión del invento asimismo desdoblar en silanos monoméricos o diméricos los oligoclorosilanos puros resultantes como productos secundarios en el marco de la preparación de silicio policristalino o de otros procedimientos en los que se hacen reaccionar halógenosilanos. También unos oligohalógenosilanos de más alto peso molecular, que se obtienen mediante los diferentes procedimientos basados en una descarga en plasma y que resultan eventualmente en forma de un producto secundario, se deben poder emplear en el procedimiento conforme al invento.

35 Los problemas planteados por las misiones establecidas se resuelven de acuerdo con las reivindicaciones independientes, unas formas de realización preferidas se exponen en las reivindicaciones subordinadas así como detalladamente en la memoria descriptiva.

40 Sorprendentemente se comprobó que unos oligohalógenosilanos se pueden desdoblar en halógenosilanos de bajo peso molecular en determinadas condiciones del procedimiento, particularmente hasta llegar a los compuestos diméricos y/o monoméricos. Fue sorprendente además el hecho de que el procedimiento sea aplicable tanto para halógenosilanos oligoméricos, halógenohidrogenosilanos oligoméricos como también para halógenosilanos oligoméricos, particularmente según las fórmulas generales II, III y/o IV, y por regla general se obtienen halógenohidrogenosilanos o halógenosilanos de bajo peso molecular de la fórmula general I. Para el desdoblamiento de los mencionados oligosilanos es suficiente de modo sorprendente que ellos se pongan en contacto, en presencia de un catalizador que contiene nitrógeno, con un halogenuro de hidrógeno, preferiblemente cloruro de hidrógeno. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 120 °C, y a una presión de 10 mbar hasta 10 bares, de manera especialmente preferida de 100 mbar hasta 2 bares, particularmente de 0,8 hasta 1,2 bares.

50 Es objeto del invento por consiguiente también un procedimiento en el que los compuestos de silicio monoméricos y/o eventualmente diméricos de la Fórmula I se puedan preferiblemente separar por destilación con respecto de los silanos oligoméricos sin aportación separada de energía, particularmente sin aportación de energía térmica. Desde el punto de vista de la técnica de procedimientos es especialmente preferido, para la separabilidad del producto de reacción con respecto del catalizador, que el catalizador tenga una temperatura de ebullición manifiestamente más alta que la de los eductos o de la mezcla de reacción hirviendo, p.ej. por encima de 70 °C, mejor por encima de 90 °C, particularmente > 110 °C, o que la reacción sea catalizada heterogéneamente, es decir que el catalizador que
55 contiene nitrógeno esté fijado químicamente sobre un soporte.

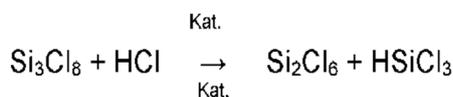
Es objeto del invento por consiguiente un procedimiento para la preparación de compuestos de silicio monoméricos y/o diméricos de la Fórmula general I, siendo los X iguales independientemente a un halógeno, y particularmente el halógeno, independientemente de los otros, está escogido entre cloro, bromo, yodo y flúor, preferiblemente X es cloro, H es igual a hidrógeno, n es igual a 1 o 2 y x es igual a 0 o 1 e y es igual a 3 o 4 para n = 1 o respectivamente 5 o 6 para n = 2, con la condición de que (y + x) ha de ser = (2n+2),



a partir de un silano inorgánico oligómero o de una mezcla que comprende silanos inorgánicos oligoméricos, teniendo un silano oligomérico por lo menos tres átomos de silicio unidos directamente por enlaces covalentes, particularmente por lo menos un fragmento ·Si-Si-Si·, y los otros sustituyentes situados junto a los átomos de silicio se seleccionan entre un halógeno, hidrógeno y/o oxígeno y eventualmente la mezcla comprende también materiales hidrolizados de los silanos oligoméricos, de manera tal que un silano o la mezcla puede comprender también silanos con fragmentos Si-OH y/o Si-O-Si,

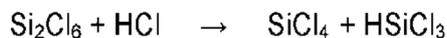
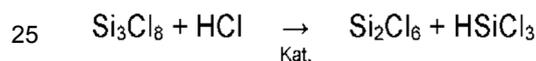
- siendo convertido químicamente el silano oligomérico o la mezcla en presencia de un halogenuro de hidrógeno de modo catalizado por un catalizador que contiene nitrógeno, en compuestos de silicio de la Fórmula general I a una temperatura de 80 a 120°C y a una presión de 10 mbar hasta 10 bares.

Por ejemplo, un desdoblamiento de octaclorosilano en presencia de HCl y de un catalizador que contiene nitrógeno se puede reproducir de manera idealizada por medio de las siguientes ecuaciones de reacción.



(Kat. representa Catalizador)

Un desdoblamiento de decaclorosilano se puede reproducir según las siguientes ecuaciones de reacción



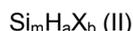
Por el concepto de "silano inorgánico oligomérico" se entiende un silano con por lo menos tres átomos de silicio unidos entre sí por enlaces covalentes hasta llegar a silanos inorgánicos poliméricos, cuyas valencias libres son satisfechas esencialmente con hidrógeno y/o un halógeno. Los polímeros de silanos inorgánicos se presentan desde muy viscosos hasta sólidos y tienen más de cuatro, preferiblemente en promedio de 5 a 50, particularmente de 9 a 25 o también de 8 a 20 átomos de silicio. Eventualmente, un tal silano o una tal mezcla de estos silanos puede comprender también productos de hidrólisis y eventualmente de condensación de los silanos, de manera tal que por el concepto de silano inorgánico oligomérico o respectivamente de mezclas de éstos se abarcan también silanos con enlaces de siloxano y/o grupos de silanol. Una ventaja especial del invento consiste en que en cuanto al silano inorgánico oligomérico para el procedimiento conforme al invento no existe ninguna exigencia especial en cuanto a su solubilidad en un disolvente. Preferiblemente, el silano oligomérico se debería de disolver o dispersar en los eductos o en silanos oligoméricos líquidos. Mediante esta realización del procedimiento, el silano oligomérico muy puro que procede por regla general de procesos con eductos y productos muy puros, se puede desdoblar rentablemente para dar compuestos de silicio muy puros de la Fórmula I. Se omiten unas costosas etapas de purificación. Queda claro para un experto que en el caso de la disociación de silanos oligoméricos desde viscosos hasta sólidos puede ser necesario un calentamiento de los silanos, con el fin de iniciar el desdoblamiento y/o también separar por destilación completamente los compuestos de silicio obtenidos. Fundamentalmente el procedimiento se puede llevar a cabo de modo continuo o por tandas (discontinuo).

En el procedimiento conforme al invento se emplean preferiblemente, como un silano oligomérico o como una mezcla que comprende silanos oligoméricos, perhalógenosilanos, hidrohálógenosilanos o hidrógenosilanos, unos halógenopolisilanos homólogos superiores así como unos polisilanos halogenados hidrogenados de modo mixto y eventualmente sus productos de hidrólisis y/o mezclas de éstos. De modo especialmente preferido se emplean en el procedimiento esencialmente unos silanos oligoméricos presentes como perhalógenosilanos con el fin de desdoblarlos para dar hidrohálógenosilanos y halógenosilanos. Además, por los silanos inorgánicos oligoméricos o por una mezcla de los silanos oligoméricos se abarcarán preferiblemente a continuación unos silanos oligoméricos. Un compuesto de trisilicio, tetrasilicio, pentasilicio, hexasilicio, heptasilicio, octasilicio, nonasilicio y/o decasilicio y/o hasta un compuesto de polisilicio de orden más alto, que pueden presentarse independientemente en cada caso como perhalógenosilano, un compuesto de halógenohidrogenosilano o hidrógenosilano. Por lo demás los silanos pueden presentarse también como catenasilanos, ciclosilanos y/o en forma ramificada o también reticulada. Para

esto, ellos pueden presentarse como dihalogenuros de polisilicio, polisiliciomonohalógenos así como también con una cierta proporción de hidrógeno.

De modo especialmente preferido se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento octaclorotrisilano, decaclorotetrasilano, dodecacloropentasilano, tetradecanohexasilano, decaclorociclopentasilano o una mezcla que contiene estos compuestos como silano inorgánico oligomérico.

Son especialmente preferidos los silanos inorgánicos oligoméricos escogidos entre
- silanos lineales o ramificados de la Fórmula general II



siendo m, a y b en cada caso independientemente unos números enteros, con m mayor que o igual a 3, particularmente m = 3 hasta 100, de manera preferida m = 3 hasta 50, de manera especialmente preferida m = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, de manera alternativamente preferida es m = 3 hasta 25, preferiblemente m = 3 hasta 20, a igual a 0 o mayor que o igual a 1 y b igual a 0 o mayor que o igual a 1 con la condición de que a + b ha de ser = 2m+2, en formas de realización preferidas a es = 0 o El hidrógeno está presente en el silano en una proporción menor que o igual a 4 % en peso hasta menor que o igual a 2 % en peso y/o

- silanos cíclicos reticulados y/o poliméricos de la Fórmula general III



siendo o, p y q en cada caso independientemente unos números enteros, con o mayor que o igual a 3, particularmente o = 3 hasta 100, de manera preferida o = 5 hasta 50, de manera especialmente preferida o = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, de manera alternativamente preferida es o = 3 hasta 25, preferiblemente o = 3 hasta 20; p igual a 0 o mayor que o igual a 1 y q igual a 0 o mayor que o igual a 1, siendo p + q = 2o, en formas de realización preferidas es p = 0 o el hidrógeno está presente en el silano en una proporción menor que o igual a 4 % en peso hasta menor que o igual a 2 % en peso y/o

- silanos poliméricos de la Fórmula general IV



siendo r, s y t en cada caso independientemente unos números enteros con r mayor que o igual a 3 particularmente r = 3 hasta 100, de manera preferida r = 6 hasta 50, de manera especialmente preferida r = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, de manera alternativamente preferida es r = 6 hasta 25, preferiblemente r = 6 hasta 20; s igual a 0 o mayor que o igual a 1 y t igual a 0 o mayor que o igual a 1, siendo s + t = r, en formas de realización preferidas es s = 0 o el hidrógeno está presente en el silano en una proporción menor que o igual a 4 % en peso hasta menor que o igual a 2 % en peso y

- siendo en cada caso X independientemente en las Fórmulas II, III, y/o IV, igual a un halógeno, tal como cloro, bromo, fluoro, yodo, particularmente cloro y/o bromo, preferiblemente cloro y abarcando los silanos oligoméricos eventualmente también materiales hidrolizados de los silanos de las Fórmulas III, IV y/o IV. Conforme al invento X es cloro.

Se obtienen de acuerdo con el procedimiento conforme al invento unos compuestos de silicio de la Fórmula general I con n = 1 o 2 y de manera especialmente preferida con X igual a cloro, $\text{Si}_n\text{H}_x\text{X}_y$ (I), siendo de manera especialmente preferida en el caso de n = 1, x = 0 para tetraclorosilano, x = 1 para triclorosilano, x = 2 para diclorosilano, x = 3 para monoclorosilano. Para n = 2 se prefiere que x = 0 e y = 6 para hexaclorodisilano así como x = 1 e y = 5 para pentaclorosilano. Junto a estos compuestos preferidos, predominantemente monoméricos, se pueden preparar también otros silanos diméricos o mezclas de compuestos monoméricos y diméricos. Además de ello se pueden preparar silanos bromados monoméricos y/o diméricos o también correspondientemente yodados o fluorados así como silanos halogenados de modo mixto. Éstos son por ejemplo hexabromodisilano, hexayododisilano hexafluorodisilano, tetrabromosilano, tribromosilano, y/o difluorosilano que se pueden obtener por desdoblamiento a partir de los silanos correspondientemente bromados, yodados o fluorados.

Generalmente, el compuesto de silicio de la Fórmula I puede comprender un perhalógenosilano, un compuesto de halógenohidrogenosilano así como también silanos halogenados mixtos. Pueden ser de este tipo por ejemplo también hexahidrógenodisilano, monosilano o mezclas que contienen estos. Asimismo, el compuesto de silicio puede comprender hexabromodisilano, pentabromohidrógenodisilano, tetrabromodihidrógenodisilano o una mezcla que contiene éstos.

Conforme al invento se obtienen como compuestos de silicio de la Fórmula general I hexaclorodisilano o una mezcla de hexaclorodisilano con tetraclorosilano y/o triclorosilano y eventualmente diclorosilano. Un monoclorosilano y/o monosilano posiblemente preparado asimismo se han de condensar eventualmente junto con un diclorosilano en condiciones especiales. Por regla general ellos se entregan junto con el halogenuro de hidrógeno, tal como HCl, que se desprende, a causa de sus puntos de ebullición desde la mezcla de reacción o desde una carga previa de productos no enfiada o débilmente enfiada (preferiblemente a 0 hasta -20 °C).

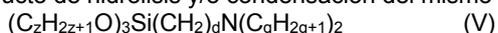
El halogenuro de hidrógeno empleado en el procedimiento puede presentarse generalmente como HCl, HBr, HF, HJ o como una mezcla que comprende por lo menos dos de los mencionados halogenuros de hidrógeno. De manera especialmente preferida, el halogenuro de hidrógeno se emplea en el procedimiento correspondientemente a la sustitución de los halógenosilanos oligoméricos. En el caso de un desdoblamiento de clorosilanos oligoméricos se emplea preferiblemente HCl. Los halogenuros de hidrógeno se pueden introducir en los silanos oligoméricos. Para esto él se puede preparar in situ, también se puede evaporar e introducir o retirar directamente desde un frasco de vidrio. De modo especialmente preferido el halogenuro de hidrógeno es muy puro y no contribuye a la impurificación de los productos de desdoblamiento.

De acuerdo con otra característica del procedimiento conforme al invento, el compuesto de la Fórmula I o los compuestos de la Fórmula I se separa(n) ventajosamente durante la conversión química o respectivamente la reacción de desdoblamiento, particularmente desde los silanos oligoméricos. Mediante la separación por destilación de la especie de bajo peso molecular, el equilibrio de la reacción es perturbado permanentemente y se favorece ventajosamente la formación de estos compuestos. De modo especialmente preferido el compuesto de la Fórmula I es condensado, del modo más preferido los diferentes compuestos de la fórmula I son condensados fraccionadamente.

Por lo demás, en el procedimiento conforme al invento, como catalizador que contiene nitrógeno se emplea un catalizador funcionalizado con amino, funcionalizado con radicales orgánicos, particularmente un catalizador funcionalizado con aminoalquilo que preferiblemente es además polimérico y está fijado químicamente a un material de soporte. Alternativamente se pueden emplear como catalizador también compuestos insolubles sólidos y/o compuestos que contienen nitrógeno que hierven a más altas temperaturas. Como material de soporte entran en consideración generalmente todos los materiales que disponen de grupos reactivos, a los que pueden fijar los catalizadores funcionalizados con amino. Preferiblemente el material de soporte se presenta en forma de un cuerpo moldeado tal como, en forma de bolas, varillas o partículas.

Unos catalizadores que contienen nitrógeno especialmente preferidos son los catalizadores que contienen nitrógeno siguientes y/o los que se derivan de ellos por hidrólisis y/o condensación, tales como de manera especialmente preferida

- un compuesto funcionalizado con amino con grupos amino secundarios, terciarios y/o cuaternarios funcionalizados con alquilo, particularmente un aminoalcoxisilano de la Fórmula general V o de manera especialmente preferida por lo menos un producto de hidrólisis y/o condensación del mismo



con $z = 1$ hasta 4, $g = 1$ hasta 10, $d = 1$ hasta 3 o un aminosilano monomérico u oligomérico que se deriva de él, unido químicamente a un material de soporte, de manera especialmente preferida en la Fórmula V z es = 1 hasta 4, en particular independientemente 1 o 2, independientemente $d = 3$ o 2 y $g = 1$ hasta 18, o

- una amina sustituida con hidrocarbilo de las Fórmulas VI o VII

NH_kR_{3-k} (VI) con $k = 0, 1$ o 2 correspondiendo R a un hidrocarburo alifático lineal o ramificado o cicloalifático o aromático con 1 hasta 20 átomos de carbono, siendo los radicales R iguales o diferentes entre sí, de manera preferida R tiene por lo menos 2 átomos de carbono o

$[NH_lR^1_{4-l}]^+ Z^-$ (VII) con $l = 0, 1, 2$ o 3, correspondiendo R^1 a un hidrocarburo alifático lineal o ramificado o cicloalifático o aromático con 1 hasta 18 átomos de carbono, siendo los radicales R^1 iguales o diferentes entre sí y siendo Z un anión, preferiblemente un halogenuro, de manera preferida R^1 tiene por lo menos 2 átomos de carbono, o

- una resina de poliestireno reticulada con divinilbenceno que tiene grupos amino terciarios.

De modo especialmente preferido está abarcado un catalizador que es un aminoalcoxisilano de la Fórmula general V o un catalizador obtenido por hidrólisis y/o condensación, que está fijado químicamente a un soporte, preferiblemente unido por enlaces covalentes al soporte, particularmente a un soporte silicático. Conforme al invento, el catalizador es diisobutilaminopropiltrimetoxisilano o un producto de hidrólisis y/o de condensación del mismo y se emplea sobre un material de soporte silicático. Además, todos los catalizadores se emplean en el procedimiento conforme al invento en estado anhidro o esencialmente anhidro. Por lo tanto los catalizadores, antes de su utilización en el procedimiento, se secan cuidadosamente sin descomponerlos ni desactivarlos.

Un catalizador de la Fórmula V conforme al invento o sus productos de hidrólisis y/o condensación tienen preferiblemente los siguientes índices: z independientemente 1, 2, 3 o 4, con g independientemente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 y d independientemente 1, 2 o 3 o en aminosilanos monoméricos u oligoméricos derivados de ellos, unidos químicamente sobre el material de soporte. En tal caso el grupo $-(C_gH_{2g+1})$ de la Fórmula general V puede ser tanto independientemente un grupo n -alquilo, iso-alquilo y/o también un grupo terc.-alquilo. Unos compuestos especialmente preferidos de la Fórmula general V así como unos aminosilanos derivados de ellos, particularmente unidos químicamente sobre un material de soporte se seleccionan entre el conjunto en que: $z = 1, d = 3$ y $g = 1$; $z = 2, d = 3, g = 1$; $z = 1, d = 3, g = 2$; $z = 2, d = 3, g = 2$; $z = 1, d = 3$ y $g = 8$; $z = 2, d = 3, g = 8$; $z = 1, d = 3, g = 4$; $z = 2, d = 3, g = 4$; $z = 1, d = 3, g = 8$; $z = 2, d = 3, g = 8$.

Otros catalizadores empleables o respectivamente utilizables preferiblemente para la preparación de compuestos de silicio o respectivamente silanos monoméricos y/o diméricos así como también para la utilización conforme al invento pueden ser aminas, sales de amonio, aminosilanos, -siloxanos así como aminosilanos, -siloxanos soportados. Así

como también aminas de la Fórmula VII, en la que el anión Z corresponde por ejemplo a un halogenuro, tal como un fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro; o a un nitrato, fosfato, sulfato, acetato, formiato o propionato. Por lo demás se pueden utilizar como catalizadores N-metil-2-pirrolidona, metilimidazoles, tetrametilurea, tetrametilguanidina, trimetilsilimidazol, benzotiazol, N,N-dimetilacetamida. Por lo demás se pueden emplear también mezclas de los mencionados catalizadores. Por lo demás pueden pasar a emplearse como catalizadores unos intercambiadores de iones, p.ej. en forma de unos catalizadores que se basan en una resina de poliestireno con grupos amino terciarios, que está reticulada con divinilbenceno, que se prepara por aminometilación directa de un copolímero de estireno y divinilbenceno-5 (DE 100 57 521 A1), sobre materiales sólidos, que junto a un entramado de poliestireno llevan grupos amino- o alquilenamino, por ejemplo grupos dimetilamino, reticulados con divinilbenceno (DE 100 61 680 A1, DE 100 17 168 A1)), sobre catalizadores que se basan en resinas intercambiadoras de aniones, con grupos amino terciarios o grupos de amonio cuaternarios (DE 33 11 650 A1), soportes inorgánicos funcionalizados con amino (DE 37 11 444 A1) o según el documento DE 39 25 357 catalizadores de organopolisiloxano tales como $N[(CH_2)_3SiO_{3/2}]_3$. Además pueden pasar a emplearse preferiblemente también silanos, siloxanos y silanos soportados, siloxanos según el documento DE 37 11 444 en especial según el documento DE 102007059170.7.

Para la realización del procedimiento se pueden emplear de manera especialmente preferida como catalizador también unos polímeros aromáticos funcionalizados con amino con grupos amino secundarios, terciarios y/o cuaternarios funcionalizados con alquilo. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, se prefieren metilo o etilo. Conforme al invento se pueden emplear copolímeros de divinilbenceno y estireno funcionalizados con amino, es decir resinas de poliestireno reticuladas con divinilbenceno, siendo especialmente preferidos los copolímeros de divinilbenceno y estireno funcionalizados con dialquilaminometilo o los copolímeros de divinilbenceno y estireno funcionalizados con trialkuilaminometilo, particularmente con alquilo igual a metilo o etilo, se prefieren copolímeros funcionalizados con dimetil- o trimetilaminometilo. Junto a las resinas de poliestireno porosas, funcionalizadas con dimetilamino y reticuladas con divinilbenceno, se pueden emplear para el tratamiento de los silanos inorgánicos también otras resinas de poliestireno porosas, reticuladas con divinilbenceno funcionalizadas con grupos amino cuaternarios y al mismo tiempo eventualmente terciarios.

Como especialmente apropiadas para el procedimiento conforme al invento se manifiestan unas resinas de poliestireno con grupos amino terciarios reticuladas con divinilbenceno como pre-catalizador, tales como Amberlyst® A 21 - una resina intercambiadora de iones que se basa en una resina de poliestireno con grupos dimetilaminometileno junto a la cadena principal polimérica de la resina. La Amberlyst® A 21 es una resina intercambiadora de aniones débilmente básica que se puede adquirir como base libre y en bolitas esféricas con un diámetro medio de aproximadamente 0,49 a 0,69 mm y con un contenido de agua de hasta 54 hasta 60 % en peso en relación con el peso total. La superficie está situada en aproximadamente en $25 \text{ m}^2/\text{g}$ y el diámetro medio de poros está situado en 400 Angström. Para la utilización como catalizador el pre-catalizador debe de ser tratado cuidadosamente bajo un vacío a unas temperaturas no demasiado altas, preferiblemente por debajo de $175 \text{ }^\circ\text{C}$, mejor por debajo de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ o a una pequeña temperatura, con el fin de poderse emplear como catalizador esencialmente anhidro. De acuerdo con otra alternativa preferida, el material de soporte comprende cuerpos moldeados que comprenden óxido de silicio. Como cuerpos moldeados que comprenden dióxido de silicio se entienden particularmente granulados, nódulos, cuerpos moldeados de SiO_2 de forma esférica, anillos de Raschig, placas perforadas o también cuerpos extrudidos o moldeados por colada continua, de cualquier forma. De manera especialmente preferida el material de soporte se compone de cuerpos moldeados de SiO_2 , y con mayor preferencia a base de cuerpos de forma esférica. Otros materiales de soporte preferidos son materiales inorgánicos, materiales orgánicos, tales como polímeros, o materiales compuestos.

Es asimismo objeto del invento la utilización de un halogenuro de hidrógeno y de un catalizador que contiene nitrógeno para el desdoblamiento de silanos inorgánicos oligoméricos, que tienen por lo menos tres átomos de silicio unidos entre sí directamente por enlaces covalentes, particularmente un silano con un fragmento de $\cdot\text{Si-Si-Si}\cdot$, y los sustituyentes de los átomos de silicio se seleccionan entre un halógeno, hidrógeno y/u oxígeno, para dar compuestos de silicio particularmente monoméricos y/o diméricos, que preferiblemente corresponden a la Fórmula general I. Los silanos oligoméricos pueden comprender de por sí eventualmente también en pequeña extensión productos de hidrólisis y se pueden aportar luego al desdoblamiento. Por lo tanto los silanos monoméricos pueden tener también grupos hidroxilo.

El invento se explica con mayor detalle a continuación con ayuda de los Ejemplos de realización representados en las Figuras. Allí:

La Figura 1 representa: una instalación para la preparación de compuestos de silicio monoméricos y diméricos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Desdoblamiento de octaclorotrisilano

Realización: 135 g de NaCl se dispusieron previamente para la preparación de HCl en un matraz de tres bocas con una capacidad de 1 l, provisto de un embudo de goteo y una conducción de retirada de gases (recipiente de reacción 1) y se introdujeron 270 ml de H_2SO_4 conc. en el embudo de goteo. En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l provisto de un agitador, un tubo para introducción de gases y un refrigerante de reflujo (recipiente de reacción 3) se dispuso previamente una solución de metanolato de sodio (al 30 %) mezclada con un indicador (fenolftaleína). Este matraz se enfrió con hielo durante toda la reacción. En un matraz de cuatro bocas con una

capacidad de 250 ml, provisto de un tubo para la introducción de gases, un termómetro, una conducción de retirada de gases y una cabeza de columna con colector del material destilado se dispusieron previamente 24 g de las bolas de catalizador más abajo descritas y se añadieron 72,5 g de la mezcla que contenía octaclorosilano (composición véase la Tabla de GC).

5 Tal como se representa en la Figura 1 el matraz de reacción (2) se calentó a 90 °C mediante el baño de aceite y el ácido sulfúrico se añadió gota a gota sobre el cloruro de sodio. La velocidad de goteo se ajustó de tal manera que durante toda la duración del ensayo resultó un caudal constante de HCl de aproximadamente 3 l/h. El cloruro de hidrógeno gaseoso se condujo mediante un tubo para la introducción de gases situado en la parte inferior del matraz, a través de las bolitas de catalizador que se habían producido según la siguiente prescripción de síntesis. La corriente gaseosa se introdujo a través del refrigerante de reflujo para la neutralización en la solución enfriada de metanolato de sodio. Después de una duración de la reacción de 20 min se inició un reflujo en el matraz de reacción y se recogió un líquido en el colector de destilación. Después de una duración de la reacción de 2 h se interrumpió el ensayo. En el colector se habían reunido 6,8 g de un material destilado. Se llevaron a cabo investigaciones por GC (Tabla 1) del material destilado en el colector, del líquido remanente en el matraz de reacción (muestra de sumidero) y del material de partida.

Tabla 1: Análisis por GC

Muestra de GC	HSiCl ₃ (WLD-%)	SiCl ₄ (WLD-%)	Si ₂ Cl ₆ (WLD-%)	Si ₃ Cl ₈ (WLD-%)	Si ₄ Cl ₁₀ (WLD-%)
Muestra de partida	-	-	4,5	86,5	6,4
Sumidero	10,9	24,8	63,4	-	-
Material destilado	35,1	64,9	-	-	-

El octaclorosilano puede ser desdoblado con HCl, en presencia de un apropiado catalizador, para formar triclorosilano y tetracloruro de silicio. La reacción se efectúa pasando por hexaclorodisilano como etapa intermedia estable intermedicamente.

Ejemplo 2: Desdoblamiento de decaclorotetrasilano

Realización: 210 g de NaCl se dispusieron previamente para la preparación de HCl en un matraz de tres bocas con una capacidad de 1 l provisto de un embudo de goteo y una conducción de retirada de gases (recipiente de reacción 1) y se introdujeron en el embudo de goteo 420 ml de H₂SO₄ concentrado. En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l provisto de un agitador, un tubo para la introducción de gases y un refrigerante de reflujo (recipiente de reacción 3) se dispuso previamente una solución de metanolato de sodio (al 30 %) mezclada con un indicador (fenolftaleína). Este matraz se enfrió con hielo durante toda la reacción. En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 250 ml provisto de un tubo para la introducción de gases, un termómetro, un septo, una conducción de retirada de gases y una cabeza de columna con un colector de material destilado, se dispusieron previamente 24 g de las bolas de catalizador más abajo descritas, que se habían producido de acuerdo con la siguiente prescripción de síntesis y se añadieron 96,6 g de la mezcla que contenía decaclorotetrasilano (composición véase la Tabla de GC). El matraz de reacción (2), como se representa en la Figura 1, se calentó mediante el baño de aceite primeramente a 85 °C, después de 1 h a 95 °C y el ácido sulfúrico se añadió gota a gota al cloruro de sodio. La velocidad de goteo se ajustó de tal manera que durante toda la duración del ensayo se estableció un caudal constante de HCl de aproximadamente 2,5 l/h. El cloruro de hidrógeno gaseoso se condujo mediante un tubo para la introducción de gases en la parte inferior del matraz a través de las bolitas de catalizador. La corriente gaseosa se introdujo a través del refrigerante de reflujo para la neutralización en la solución enfriada de metanolato de sodio. Después de una duración de la reacción de 2 h se inició en el matraz de reacción un muy débil reflujo. A partir de aproximadamente 3 h pasó por destilación lentamente un líquido y se recogieron en el colector de destilación. Después de una duración de la reacción de 4 h se interrumpió el ensayo. En el colector se habían reunido 6,0 g de un material destilado. Después de una duración de la reacción de 1, 2 y 4 h se sacaron desde el matraz de reacción unas muestras a través del septo (muestras de sumidero 1 - 3). Se llevaron a cabo investigaciones por GC (Tabla 2) del material destilado en el colector, de las muestras procedentes del matraz de reacción y del material de partida.

Tabla 2: Análisis por GC

Muestra de GC	HSiCl ₃ (WLD-%)	SiCl ₄ (WLD-%)	Si ₂ Cl ₆ (WLD-%)	Si ₃ Cl ₈ (WLD-%)	Si ₄ Cl ₁₀ (WLD-%)	Oligómeros superiores
Muestra de partida	-	-	0,5	3,2	81,7	12,2
Sumidero 1*	2,7	3,5	14,8	12,0	53,8	8,5
Sumidero 2*	2,3	4,6	33,0	16,7	30,4	7,4
Sumidero 3*	4,5	9,5	46,5	9,4	15,9	5,6
Destilado**	22,9	62,5	14,1	-	-	-

* En el caso de las muestras de sumidero 1-3 aparecen entre las señales principales unas señales trazas, que proceden de especies oligoméricas de clorosilanos parcialmente hidrogenadas, que asimismo se forman durante la reacción de descomposición. De esta manera se explican las desviaciones con respecto a 100 %.

** El hexaclorodisilano se recogió en el colector proporcionalmente a causa de la separación por arrastre con HCl continua y larga a pesar de una temperatura de ebullición manifiestamente más alta.

El decaclorotetrakisilano se puede desdoblar con HCl en presencia de un catalizador apropiado para formar triclorosilano y tetracloruro de silicio. La reacción se efectúa pasando por octaclorotrisilano y hexaclorodisilano como los compuestos intermedios más estables.

Producción del catalizador soportado:

600 g de etanol que contenía agua (contenido de H₂O = 5 %) y 54 g de 3-diisobutilaminopropil-trimetoxisilano se dispusieron previamente con lentitud con 300 g de catalizador con soporte (bolas de SiO₂, Ø aproximadamente 5 mm). La mezcla de reacción se calentó durante 5 horas a una temperatura del baño de aceite de 123 a 128 °C. Después del enfriamiento el líquido sobrenadante se filtró con succión y las bolas se lavaron con 600 g de etanol anhidro. Después de una hora, el líquido se filtró con succión nuevamente. Las bolas se secaron previamente durante una hora a una presión de 305 a 35 mbar y a una temperatura del baño de 110 a 119 °C y a continuación se secaron durante 9,5 horas a < 1 mbar.

Lista de signos de referencia:

- 1 Recipiente de reacción
- 2 Matraz colector
- 3 Introducción de HCl
- 4 Embudo de goteo
- 5 Medido del caudal de HCl (rotámetro)
- 6 Refrigerador
- 7 Colector de destilación
- 8 Refrigerador

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos de silicio monoméricos y/o diméricos de la Fórmula general I con los X independientemente iguales a un halógeno, n igual a 1 o 2 y x igual a 0 o 1 e y igual a 3 o 4 para n = 1 o respectivamente 5 o 6 para n = 2, con la condición de que y + x ha de ser = 2n+2,
- $$\text{Si}_n\text{H}_x\text{X}_y \quad (\text{I}),$$
- a partir de un silano inorgánico oligomérico o una mezcla que comprende silanos inorgánicos oligoméricos, teniendo un silano oligomérico por lo menos tres átomos de silicio unidos directamente por enlaces covalentes y estando seleccionados los sustituyentes situados junto a los átomos de silicio entre un halógeno, hidrógeno y/o oxígeno,
- haciéndose reaccionar el silano oligomérico o la mezcla en presencia de un halogenuro de hidrógeno junto a un catalizador que contiene nitrógeno para dar compuestos de silicio de la Fórmula general I a 80 hasta 120°C y a una presión de 10 mbar hasta 10 bares.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el silano oligomérico o la mezcla comprende perhalógenosilanos, hidrohálógenosilanos o hidrógenosilanos y eventualmente sus productos de hidrólisis y/o mezclas de éstos.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el silano oligomérico o la mezcla abarca un compuesto de trisilicio, un compuesto de tetrasilicio, un compuesto de pentasilicio, un compuesto de hexasilicio y/o hasta llegar a un compuesto de polisilicio.
4. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que los silanos inorgánicos oligoméricos se seleccionan
- entre silanos lineales o ramificados de la Fórmula general II
- $$\text{Si}_m\text{H}_a\text{X}_b \quad (\text{II})$$
- siendo m, a y b en cada caso independientemente unos números enteros, con m mayor que o igual a 3, a igual a 0 o mayor que o igual a 1 y b igual a 0 o mayor que o igual a 1 con la condición de que a + b ha de ser = 2m+2, y/o
- entre silanos cíclicos, reticulados y/o poliméricos de la Fórmula general III
- $$\text{Si}_o\text{H}_p\text{X}_q \quad (\text{III}),$$
- siendo o, p y q en cada caso independientemente unos números enteros, con o mayor que o igual a 3, particularmente mayor que o igual a 5, p igual a 0 o mayor que o igual a 1 y q igual a 0 o mayor que o igual a 1, siendo p + q = 2o, y/o
- entre silanos poliméricos de la Fórmula general IV
- $$\text{Si}_r\text{H}_s\text{X}_t \quad (\text{IV}),$$
- siendo r, s y t en cada caso independientemente unos números enteros, con r mayor que o igual a 3, mayor que o igual a 6, s igual a 0 o mayor que o igual a 1 y t igual a 0 o mayor que o igual a 1, siendo s + t = r, y
- con X en cada caso independientemente igual a un halógeno, particularmente cloro y/o bromo, preferiblemente cloro, así como eventualmente sus materiales hidrolizados.
5. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que el halogenuro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno.
6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que en el compuesto de la Fórmula general I $\text{Si}_n\text{H}_x\text{X}_y$ (I), X es igual a cloro.
7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que

los compuestos de silicio de la Fórmula general I comprenden hexaclorodisilano, pentaclorodisilano, tetraclorosilano, triclorosilano, monoclorosilano, diclorosilano o una mezcla de éstos.

5 8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que los compuestos de silicio de la Fórmula general I son hexaclorodisilano o una mezcla de hexaclorodisilano con tetraclorodisilano y/o triclorosilano y eventualmente diclorosilano.

10 9. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que el catalizador que contiene nitrógeno
- comprende un compuesto funcionalizado con amino con grupos amino secundarios, terciarios y/o cuaternarios funcionalizados con alquilo, particularmente es un aminoalcoxisilano de la Fórmula general V, o comprende por lo menos un producto de hidrólisis y/o condensación del mismo.



con z, g y d en cada caso independientemente números enteros, con z igual a 1 hasta 4, g igual a 1 hasta 10 y d igual a 1 hasta 3 o un aminosilano derivado químicamente a partir de él junto a un aminosilano monomérico u oligomérico unido químicamente a un material de soporte, o

20 - una amina sustituida con hidrocarbilo de las Fórmulas VI o VII

NH_kR_{3-k} (VI) con k= 0, 1 o 2 correspondiendo R a un hidrocarbilo alifático lineal o ramificado o cicloalifático o aromático con 1 a 20 átomos de carbono, siendo los radicales R iguales o diferentes entre sí, o

25 $[NH_lR^{1}_{4-l}]^+ Z^-$ (VII) con l = 0, 1, 2 o 3, correspondiendo R^1 a un hidrocarbilo alifático lineal o ramificado o cicloalifático o aromático con 1 hasta 18 átomos de carbono, siendo los radicales R^1 iguales o distintos entre sí, y siendo Z un anión, preferiblemente un halógeno, o

- una resina de poliestireno reticulada con divinilbenceno con grupo amino terciarios.

30 10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que el catalizador está fijado químicamente a un soporte.

35 11. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que el catalizador es un aminoalcoxisilano de la Fórmula general V o comprende por lo menos un producto de hidrólisis y/o de condensación del mismo y está unido químicamente a un soporte, particularmente el catalizador está unido a un soporte silicático.

40 12. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que se emplea octaclorotrisilano, decaclorotetrasilano, decacloropentasilano, tetradecahexasilano, decaclorociclopentasilano o una mezcla que contiene éstos como silano inorgánico oligomérico.

45 13. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado por que como catalizador se emplea diisobutilaminopropiltrimetoxisilano o un producto de hidrólisis y/o de condensación del mismo sobre un material de soporte silicático.

50 14. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado por que el compuesto de la Fórmula I se separa por destilación durante la conversión química o respectivamente la reacción de desdoblamiento.

55 15. Utilización de un halógeno de hidrógeno y de un catalizador que contiene nitrógeno para el desdoblamiento de silanos inorgánicos oligoméricos, que tienen por lo menos tres átomos de silicio unidos entre sí directamente por enlaces covalentes y los sustituyentes de los átomos de silicio están seleccionados entre un halógeno, hidrógeno y/u oxígeno, para dar compuestos de silicio monoméricos y/o diméricos.

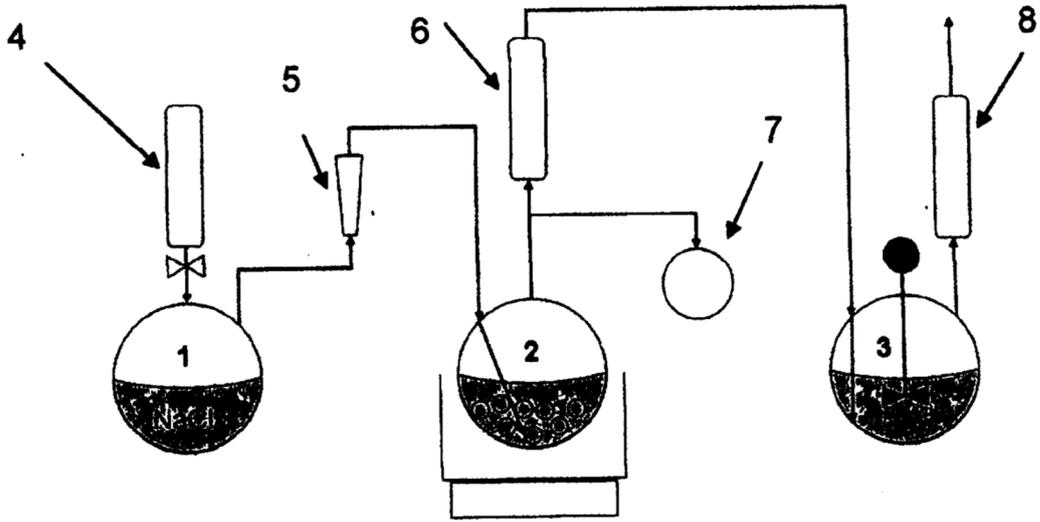


Figura 1