

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 718**

51 Int. Cl.:

C01B 6/00 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

C01B 33/04 (2006.01)

C01B 33/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2013 PCT/EP2013/074877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095278**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2013 E 13796071 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2935091**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de compuestos de silano halogenados superiores**

30 Prioridad:

21.12.2012 DE 102012224202

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

23.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OH, MIN-ZAE;
HAUBROCK, JENS;
SCHWÄRTZKE, THORSTEN;
MOUSSALLEM, IMAD y
TROCHA, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 664 718 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 la hidrogenación de compuestos de silano halogenados superiores

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la hidrogenación de compuestos de silano halogenados superiores para dar compuestos de hidrurosilano superiores. La presente invención se refiere además a la hidrogenación de dodecacloroneopentasilano para dar neopentasilano.

Los hidrurosilanos y los compuestos de hidrurosilano se describen en la literatura como posibles eductos para la generación de capas de silicio. En este caso, se debe entender por hidrurosilanos compuestos que contienen únicamente átomos de silicio e hidrógeno de manera esencial. Además de átomos de silicio e hidrógeno, los compuestos de hidrurosilano pueden contener también otros restos, en especial restos alquilo, restos boroalquilo, resto fosfaalquilo, restos $-BH_2-$ o restos PH_2- . Los hidrurosilanos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos y – en el caso de productos sólidos – son esencialmente solubles en disolventes, como tolueno o ciclohexano, o en silanos líquidos, como ciclopentasilano. Como ejemplos citense monosilano, disilano, trisilano, ciclopentasilano y neopentasilano. Los hidrurosilanos con al menos tres, o bien cuatro átomos de silicio, pueden presentar una estructura lineal, ramificada o (en caso dado bi/policíclica) con enlaces Si-H, y se pueden describir mediante las respectivas fórmulas genéricas Si_nH_{2n+2} (lineal, o bien ramificado; con $n \geq 2$), Si_nH_{2n} (cíclico; con $n \geq 3$) o $Si_nH_{2(n-i)}$ (bi, o bien policíclico; $n \geq 4$; $i = \{\text{número de ciclos} - 1\}$). Los hidrurosilanos con al menos tres átomos de silicio se denominan hidrurosilanos superiores. Debido a su estado de agregación líquido o sólido, éstos tienen la ventaja de que, en su obtención, no hay que emplear un procedimiento de alta presión, sino que, en su lugar, se puede trabajar en fases líquidas o sólidas más sencillas de manejar técnicamente. Además, los hidrurosilanos superiores y los compuestos de hidrurosilano superiores tienen la ventaja de que con ellos se pueden obtener buenas capas que contienen silicio a través de procedimientos en fase líquida.

Muchos procedimientos para la obtención de hidrurosilanos superiores se basan en una reacción de deshidropolimerización de hidrurosilanos inferiores, en especial SiH_4 , para dar silanos superiores bajo eliminación de H_2 formal. En este caso, la reacción de deshidropolimerización se puede llevar a cabo 1) por vía térmica (US 6,027,705 A para el caso de que no se emplee ningún catalizador) y/o 2) mediante empleo de catalizadores, como a) metales de transición elemental (catálisis heterogénea; US 6,027,705 A para el caso de que se empleen metales del grupo de platino, es decir, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; US 5,700,400 A para metales del grupo 3B - 7B y 8 – es decir, los metales de transición/lantánidos sin grupo Cu y Zn), b) óxidos no metálicos (catálisis heterogénea; US 6,027,705 A para el caso de que se empleen Al_2O_3 o SiO_2), c) complejos de ciclopentadienilo hidrúricos de escandio, itrio o tierras raras (catálisis homogénea; US 4,965,386 A, US 5,252,766 A), d) complejos de metal de transición (catálisis homogénea; US 5,700,400 A para complejos de metales del grupo 3B - 7B y 8 – es decir, los metales de transición/lantánidos sin grupo Cu y Zn; JP 02-184513 A) o e) metales de transición inmovilizados sobre un soporte (catálisis heterogénea; US 6,027,705 A para el caso de que los metales del grupo de platino se empleen sobre un soporte, como por ejemplo SiO_2 , US 5,700,400 A para rutenio, rodio, paladio o platino inmovilizado sobre carbono, SiO_2 o Al_2O_3) o complejos de metal de transición (catálisis heterogénea, US 6,027,705 A para el caso de que se empleen complejos metálicos del grupo de platino sobre un soporte, como por ejemplo SiO_2). No obstante, todos estos procedimientos presentan el inconveniente de que los propios hidrurosilanos inferiores empleados se deben obtener solo de manera costosa. Además, en estos procedimientos es desventajoso que éstos requieran un gran gasto en instalaciones debido a la autoinflamabilidad de los eductos. Finalmente, con estos procedimientos no se pudieron realizar rendimientos suficientemente elevados hasta la fecha. Además es necesaria una purificación costosa.

Por ejemplo, el documento EP 0 673 960 A1 describe otro procedimiento para la obtención de hidrurosilanos superiores, en el que los dihalosilanos, en caso dado junto con trihalosilanos y/o tetrahalosilanos, se hacen reaccionar por vía electroquímica. No obstante, también este procedimiento tiene el inconveniente de requerir un gasto en instalaciones elevado, y además densidades de energía elevadas, debido al control de reacción electroquímico. Finalmente, también en este caso se pueden obtener previamente los respectivos di, o bien trihalosilanos, solo de manera complicada.

Alternativamente, también se pueden obtener hidrurosilanos superiores mediante deshalogenación y policondensación de halosilanos con metales alcalinos (GB 2 077 710 A). No obstante, este procedimiento no conduce a rendimientos suficientemente elevados. Además, este procedimiento es poco selectivo.

Una síntesis de compuestos de hidrurosilanos superiores preferente frente a las síntesis descritas hasta la fecha consiste en la hidrogenación de compuestos de silano halogenados, en especial de silanos halogenados.

La síntesis de compuestos de silano halogenados pertenece al estado de la técnica. También se describen ya diversas posibilidades de su hidrogenación para dar hidrurosilanos en el estado de la técnica.

Por ejemplo, A. Kaczmarczyk et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 421-425, o bien G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 409-414, describen la síntesis catalítica de clorosilanos superiores a partir de clorosilanos inferiores, en especial la síntesis de dodecacloruro de pentasilicio (al análogo clorado de neopentasilano, $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$). De este modo, A. Kaczmarczyk et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 421-425, describen la síntesis de dodecacloruro de pentasilicio a partir de hexaclorodisilano bajo producción de tetraclorosilano. Además, aquí se describe que, en el caso de un correspondiente empleo de octaclorotrisilano se produce dodecacloruro de pentasilicio y hexaclorodisilano. En el caso del catalizador aquí empleado se trata de trimetilamina. G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 409-414 enseñan la síntesis catalizada por trimetilamina de dodecacloruro de pentasilicio a partir de hexaclorodisilano bajo producción de tetraclorosilano, o bien a partir de octaclorotrisilano, bajo producción de hexaclorodisilano. No obstante, aquí no se describe la hidrogenación de los productos para dar hidrurosilanos.

Los documentos DE 195 02 550 A1 y JP S63-008207 A1 describen la hidrogenación de tetracloruro de silicio con gas de hidrógeno para dar monosilano. No obstante, estos procedimientos requieren temperaturas de 600°C y más, y se deben llevar a cabo bajo presión. El gas de hidrógeno es además complicado en el manejo, y por lo tanto desfavorable. Finalmente, no se da a conocer la aptitud de este método para la formación de hidrurosilanos superiores.

El documento EP 2 132 137 A1 describe un procedimiento para la hidrogenación catalítica de halogenuros de silicio para dar monosilano, o bien derivados de monosilano halogenados, o hidrurosilanos superiores, o bien compuestos de hidrurosilano halogenados superiores, en el que, en un primer paso, se hidrogena un par ácido-base de Lewis bajo adición de H_2 , que se emplea en un segundo paso para la hidrogenación, y en un tercer paso se regenera bajo precipitación de halogenuro de hidrógeno. En el caso del procedimiento se trata de un procedimiento discontinuo. Estos procedimientos tienen el inconveniente de que, una vez concluida la reacción, el producto se debe separar de los productos secundarios que se forman igualmente, y es necesaria una limpieza de la instalación. Durante este tiempo no se dispone del depósito de reacción para una nueva síntesis. Además es desfavorable que el procedimiento no conduzca a rendimientos suficientemente elevados.

El documento US 4,601,798 A describe un procedimiento continuo para la obtención de SiH_4 , en el que se lleva a cabo, entre otras, una hidrogenación de SiCl_4 para dar SiH_4 con hidruros metálicos, como hidruro de litio. No obstante, en éste no se da a conocer la aptitud de este procedimiento para halogenosilanos superiores. En el procedimiento dado a conocer es además desfavorable que se lleve a cabo en una fusión salina y, por consiguiente, con gran gasto en instalaciones. Es igualmente desventajoso que la elaboración del cloruro de litio producido se efectúe por vía electroquímica y, por consiguiente, de manera costosa y con elevado consumo de energía.

El documento JP 2003-119200 A da a conocer la reducción de derivados de monosilano halogenados o silanos halogenados superiores con borhidruro sódico. No obstante, también aquí es desfavorable que, en este caso, se trate de un proceso discontinuo. Además, el procedimiento descrito conduce apenas a rendimientos reducidos y a una gran cantidad de productos secundarios, que se deben eliminar de manera compleja.

Para la generación de composiciones que contienen neopentasilano, el documento WO 2008/051328 A1 enseña la reacción de un hexahalodisilano de la fórmula X_3SiSiX_3 con un catalizador de amina terciario bajo formación de una primera mezcla, que comprende tetraquis(trihalosilil)silano ($\text{Si}(\text{SiX}_3)_4$) y tetrahalosilano. Ambos componentes principales tetraquis(trihalosilil)silano y tetrahalosilano se pueden separar entre sí. El tetraquis(trihalosilil)silano obtenido se puede transformar en neopentasilano ($\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$) mediante hidrogenación con hidruro de diisobutilaluminio. En el caso del procedimiento de hidrogenación dado a conocer en este caso se trata de un procedimiento discontinuo. Además, este procedimiento tiene el inconveniente de no conducir a rendimientos suficientemente elevados respecto al halogenosilano empleado.

También el documento DE 10 2009 053 804 A1 y el documento DE 10 2010 063 823 A1 describen procedimientos para la obtención de hidrurosilanos superiores, en especial neopentasilano. En el procedimiento según el documento DE 10 2009 053 804 A1 se hace reaccionar al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ y al menos un catalizador bajo formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$ (con $m > n$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I) y SiX_4 (con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I), y se hidrogena el halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$, al menos uno, bajo formación de un hidrurosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}$. En el caso del procedimiento según el documento DE 102010063823 A1, el hidrurosilano producido se separa de hidrurosilanos parcialmente halogenados, producidos del mismo modo, y estos últimos se hidrogenan de nuevo opcionalmente. No obstante, en este caso es desfavorable que, debido al paso de hidrogenación adicional, solo en dos pasos de hidrogenación se produzca agente de hidrogenación oxidado como residuo, que impurifica el producto de reacción, o bien se debe separar y eliminar diluido o de manera costosa.

Por consiguiente, es tarea de la presente invención evitar los inconvenientes del estado de la técnica. En especial es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la hidrogenación de compuestos de hidrurosilano halogenados, que conduzca a compuestos de hidrurosilano bajo empleo de técnicas fáciles de manejar y bajo rendimientos especialmente elevados.

5 En el presente caso, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento continuo para la hidrogenación de compuestos de silano halogenados con al menos tres átomos de silicio, en el que se hacen reaccionar

- al menos un compuesto de silano halogenado con al menos tres átomos de silicio, y
- al menos un agente de hidrogenación seleccionado a partir del grupo de compuestos constituido por LiAlH_4 , NaBH_4 y $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$

10 - continuamente

bajo formación

- de al menos un compuesto de hidrurosilano con al menos tres átomos de silicio, y
- del agente de hidrogenación oxidado,
- en el que el agente de hidrogenación oxidado se extrae, se reduce, y el producto de reacción de esta

15 reacción de reducción se alimenta de nuevo a la hidrogenación.

Se puede entender por compuestos de silano halogenados a emplear según la invención preferentemente compuestos lineales, ramificados o cíclicos de la fórmulas $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2-z}\text{Y}_z$ (con $n \geq 3$; $0 \leq z \leq 2n$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-alquilo}, \text{BH}_2, \text{PH}_2$), o bien $\text{Si}_n\text{X}_{2n-z}\text{Y}_z$ (con $n \geq 4$; $0 \leq z \leq 2n-2$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-alquilo}, \text{BH}, \text{PH}$). En este caso, las denominaciones "lineal", "ramificado", o bien "cíclico" se deben entender como indicaciones

20 respecto a la disposición de átomos de silicio. Además, aquí y a continuación se debe entender por restos "C₁-C₁₀-alquilo" restos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, que pueden presentar a su vez, en caso dado, átomos de boro o de fósforo.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de modo especialmente conveniente con compuestos de silano halogenados de la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ con $3 \leq n \leq 10$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. En este caso, una ventaja

25 resultante entre otras consiste en que los productos $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ formados respectivamente en este caso son fluidos y se pueden separar con especial facilidad. La reacción es especialmente controlable si se emplea como educto $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (dodecacloroneopentasilano).

La proporción de compuesto de silano halogenado empleado, al menos uno, en las corrientes de educto alimentadas antes del comienzo de la hidrogenación asciende preferentemente a un 10 - 30 % en peso, de modo especialmente

30 preferente a un 15 - 27 % en peso, referido a la masa total de componentes alimentados (en especial compuesto de silano halogenado, agente de hidrogenación y disolvente, presente en caso dado). De este modo se puede obtener un rendimiento de reacción especialmente bueno. Además, a estos valores, la composición de reacción puede presentar una viscosidad especialmente buena.

El compuesto de silano halogenado se hace reaccionar con al menos un agente de hidrogenación seleccionado a partir del grupo de compuestos constituido por LiAlH_4 , NaBH_4 e $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$. En especial para la hidrogenación de

35 dodecacloroneopentasilano resultan rendimientos máximos si se emplea como agente de hidrogenación $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$. Además, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ tiene la ventaja de poderse emplear sin la adición de disolvente en el caso de una puesta en práctica deseada de la reacción en la fase líquida.

Resultan rendimientos especialmente buenos si el agente de hidrogenación se dosifica en estado reducido en

40 proporciones equivalentes de H de 1,0 a 1,5, referidas a la suma de átomos de halógeno a hidrogenar.

La hidrogenación del silano halogenado se efectúa preferentemente a temperaturas de -78 a 300 °C y a presiones de 1 mbar a 40 bar. La hidrogenación del silano halogenado se efectúa de modo especialmente preferente a -25 °C

hasta +25 °C y a 0,9 hasta 5 bar.

El compuesto de silano halogenado, al menos uno, se puede emplear para la hidrogenación sin disolvente, o disuelto o suspendido en un disolvente. El compuesto de silano halogenado se emplea preferentemente sin adición

45 separada de un disolvente, ya que el mismo aumenta la velocidad de reacción. Además, para la hidrogenación del compuesto de silano halogenado se emplea preferentemente un agente de hidrogenación, que se presenta en forma líquida en estado oxidado y/o reducido y, por consiguiente, puede suspender, o bien disolver el compuesto de silano halogenado.

El procedimiento según la invención es un procedimiento continuo. En un procedimiento continuo, los eductos, y en caso dado disolvente, se introducen en el recipiente de reacción de manera ininterrumpida, es decir, continua, por ejemplo con compresores o bombas. Tras un tiempo determinado, los productos formados se extraen del depósito de reacción de manera constante, es decir, continuamente.

- 5 Para la reacción según la invención, en principio se puede emplear cualquier depósito de reacción apropiado para una puesta en práctica de reacción continua. La reacción se puede llevar a cabo en un único reactor, o también en una combinación de varios reactores conectados en serie.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo de modo que se empleen al menos dos reactores conectados en serie. De este modo se pueden obtener rendimientos especialmente elevados con técnicas sencillas.

- 10 Además, en el caso de un empleo de al menos dos reactores, el procedimiento se lleva a cabo de modo que la proporción molar de agente de hidrogenación reducido respecto a oxidado ascienda en el primer reactor a un valor entre 0,4 y 0,75, preferentemente 0,5 y 0,65, de modo especialmente preferente entre 0,55 y 0,6. La selección de un límite inferior de 0,4, aún más de 0,5, muy especialmente de 0,55, conduce ya en este caso a un rendimiento satisfactorio en el primer reactor, sin que en la reacción interfieran sustancias sólidas presentes o producidas.
- 15 Debido a un rendimiento ya satisfactorio para el primer paso parcial, además se puede mantener con menor gasto técnico el control de reacción en el/los reactor(es) siguientes. Para límites superiores de 0,75, aún más 0,65, aún mejor de 0,6, la cantidad de calor residual producido en la reacción es aún convenientemente controlable. Además, el intervalo de 0,4 a 0,75 indicado, y de modo más preferentes los intervalos parciales limitados de 0,5 a 0,65, y aún más el intervalo parcial de 0,55 a 0,6, tienen la ventaja de conducir especialmente a menos productos secundarios en suma. De modo especialmente preferente, el procedimiento se lleva a cabo de modo que el agente de hidrogenación, al menos uno, es $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, y ascendiendo la proporción molar de $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ reducido respecto a oxidado a un valor entre 0,5 y 0,65, preferentemente entre 0,55 y 0,6 en el primer reactor.
- 20

- En el caso del primer reactor se trata preferentemente de un reactor de caldera de agitación (Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR). Con tal reactor, para la proporción molar de agente de hidrogenación reducido respecto a oxidado mostrada anteriormente como preferente se pueden alcanzar tasas de reacción de un 50-70 % en moles respecto a la hidrogenación de compuestos de silano. El reactor de caldera de agitación se acciona preferentemente con un control de circulación externo de la mezcla de reacción. El calor de reacción se puede descargar mejor a través de un control de circulación externo, y mediante la mayor velocidad de circulación se puede acelerar adicionalmente el proceso de transporte de sustancias.
- 25

- 30 Al reactor de caldera de agitación pueden estar postconectados aún uno o varios reactores, que tienen la ventaja de aumentar el rendimiento total. En el caso de al menos uno de los reactores postconectados al primer reactor se trata preferentemente de un reactor de circulación. En el caso del reactor de circulación o los reactores de circulación postconectados se trata preferentemente de al menos un reactor tubular, al menos una columna de burbujas con circulación en bucles, al menos un reactor de columna o una combinación de los mismos. Los reactores correspondientes son fáciles de manejar técnicamente, menos propensos a averías y fáciles de mantener. Además, con éstos se puede obtener una maximización de la conversión, hasta ≥ 95 % en moles de rendimiento. Preferentemente se emplea un reactor tubular. Éste se puede realizar de diferentes maneras. Éste se puede realizar preferentemente como tubo vacío o un tubo con elementos de inserción, por ejemplo con cuerpos de relleno, mezcladores estáticos con y sin superficies de intercambio de calor internas, o un tubo como reactor tubular en espiral.
- 35
- 40

- En principio, la reducción del agente de hidrogenación oxidado se puede llevar a cabo de manera arbitraria. El agente de hidrogenación oxidado, en especial $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ producido, se hace reaccionar con hidruro sódico o hidruro de litio bajo formación directa del agente de hidrogenación reducido, o con aleaciones de Na/Mg, en primer lugar para dar una etapa intermedia, y a continuación se hidrogena con H_2 . Las prescripciones a este respecto son conocidas por el especialista y están publicadas en L.I.Zalarkin et al., Izvestiya Akademii Nauk SSSR No. 10, p.p. 1894-1895, 1961, así como en los documentos GB 980765 A, US 2,958,703 A, US 3,006,942 A, US 2,838,556 A, US 2,954,388 A y US 3,097,066 A.
- 45

- La reducción del agente de hidrogenación se puede llevar a cabo hasta una regeneración completa del agente de hidrogenación. No obstante, la reducción del agente de hidrogenación no se debe efectuar hasta una regeneración completa, ya que esto requiere un gasto en instalaciones elevado. La regeneración del agente de hidrogenación se lleva a cabo preferentemente de modo que el agente de hidrogenación se regenere hasta un rendimiento de al menos un 85 % en moles, y para el empleo adicional se añade con dosificación agente de hidrogenación fresco.
- 50

La extracción del agente de hidrogenación oxidado, su reducción y la alimentación del producto de la reacción de reducción (es decir, para la alimentación de agente de hidrogenación reducido en suma) se puede efectuar a su vez

incluso en proceso discontinuo o continuamente. Preferentemente, ya que de este modo la reacción total se puede controlar de modo especialmente conveniente, estos pasos se efectúan asimismo de manera continua.

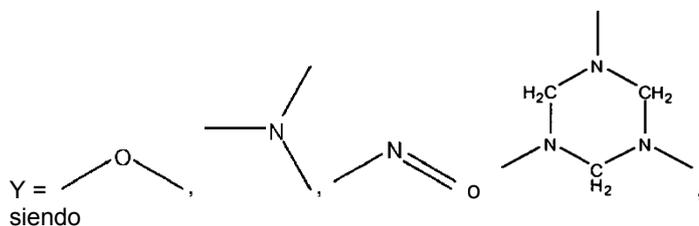
En la regeneración del agente de hidrogenación se puede añadir además un agente antiaglomeración, o bien un agente auxiliar de dispersión para el aumento del rendimiento, en especial en el caso de un empleo de hidruro sódico (véase el documento JP 2000-256367 A).

El procedimiento según la invención para la hidrogenación de compuestos de silano halogenados puede seguir de modo especialmente conveniente a un procedimiento para la síntesis de compuestos de silano halogenados, en el que se hace reaccionar

- i) al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} (con $n \geq 2$, preferentemente $n \geq 3$, y $X = F, Cl, Br$ y/o I) y
 ii) al menos un catalizador seleccionado a partir del grupo de fosfanos terciarios PR_3 , de aminas terciarias NR_3 y el grupo de compuestos de la fórmula genérica



con $a = 0$ o 1 , $b = 0$ o 1 , y $c = 0$ o 1 , e



aa) - R, R' y/o R'' igual a $-C_1-C_{12}$ -alquilo, $-C_1-C_{12}$ -arilo, $-C_1-C_{12}$ -aralquilo, $-C_1-C_{12}$ -aminoalquilo, $-C_1-C_{12}$ -aminoarilo, $-C_1-C_{12}$ -aminoaralquilo, de modo especialmente preferente $-Ph, -PhCH_3, -PhC_2H_5, -PhC_3H_7, -CH_2(C_6H_4)CH_3, -CH_2(C_6H_4)C_2H_5, -C_2H_4(C_6H_4)C_2H_5, -C_2H_4(C_6H_4)C_3H_7, -C_3H_6(C_6H_4)-C_3H_7, -C_6H_2(CH_3)_3, -C_6H_3(CH_3)_2, -C_8H_7, -C_8H_6CH_3, -PhNR''''R''''', -PhCH_2NR''''R''''', -PhC_2H_4NR''''R''''', -PhC_3H_6NR''''R''''', -CH_2(C_6H_4)CH_2NR''''R''''', -CH_2(C_6H_4)C_2H_4NR''''R''''', -C_2H_4(C_6H_4)C_2H_4NR''''R''''', -C_2H_4(C_6H_4)C_3H_6NR''''R''''', -C_3H_6(C_6H_4)-C_3H_6NR''''R''''', -CH_2NR''''R''''', -C_2H_4NR''''R''''', -C_2H_4NR''''R''''', -C_3H_6NR''''R''''', -C_4H_8NR''''R''''', -C_5H_{10}NR''''R''''', -C_6H_{12}NR''''R''''', -C_7H_{14}NR''''R''''', -C_8H_{16}NR''''R''''', -C_9H_{18}NR''''R'''''$ y/o $-C_{10}H_{20}NR''''R'''''$ (con R'''' y R''''' = $-C_1-C_{10}$ -alquilo, $-C_1-C_{10}$ -arilo y/o $-C_1-C_{10}$ -aralquilo), y/o

- formando dos o tres restos R, R' y R'' , en el caso de $c = 0$, conjuntamente un sistema que incluye N , cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático, en especial en el caso del sistema cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático, se trata preferentemente de un sistema cíclico de piperidina, pirrol, piperidina, piridina, hexametilenimina, azatropilideno o quinolina,

- con la condición de que al menos un resto R, R' o R'' no sea $-CH_3$ y/o siendo

bb)- R y R' y/o R'' (en el caso de $c = 1$) igual a $-C_1-C_{12}$ -alquilenos, $-C_1-C_{12}$ -arilenos, $-C_1-C_{12}$ -aralquilenos, $-C_1-C_{12}$ -heteroalquilenos, $-C_1-C_{12}$ -heteroarilenos, $-C_1-C_{12}$ -heteroalquilenos y/o $-N=$,

de modo especialmente preferente $-CH_2-, -C_2H_4-, -C_3H_6-, -C_4H_8-, -C_5H_{10}, -C_6H_{12}, -C_7H_{14}, -C_8H_{16}, -C_9H_{18}, -C_{10}H_{20}, -Ph-, -PhCH_2-, -PhC_2H_4-, -PhC_3H_6-, -CH_2(C_6H_4)CH_2-, -CH_2(C_6H_4)C_2H_4-, -C_2H_4(C_6H_4)C_2H_4-, -C_2H_4(C_6H_4)C_3H_6-, -C_3H_6(C_6H_4)C_3H_6-, -C_6H(CH_3)_3-, -C_6H_2(CH_3)_2-, -CH=, -CH=CH-, -N=, -N=CH-$ y/o $-CH=N-$,

o siendo

cc) - (en el caso de $a = b = c = 0$) $R = \equiv C-R''''$ (con $R'''' = -C_1-C_{10}$ -alquilo, $-C_1-C_{10}$ -arilo y/o $-C_1-C_{10}$ -aralquilo),

bajo formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$ (con $m > n$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I) y $\text{Si}_{m-n}\text{X}_{2(m-n)+2}$ (con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I).

5 Además son objeto de la presente invención los compuestos de hidrurosilano obtenibles conforme al procedimiento según la invención, en especial los hidrurosilanos obtenibles conforme al procedimiento según la invención, así como su empleo para la obtención de capas semiconductoras, electrónicas u optoelectrónicas.

La figura 1 muestra una configuración de ensayo ejemplar.

Lista de signos de referencia

- (1) Alimentación de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$
- (2) Alimentación de Dibal-H (i-Bu₂AlH) fresco
- 10 (3) Alimentación de Dibal-H (i-Bu₂AlH) reciclado
- (4) CSTR
- (5) Bomba de circulación
- (6) Reactor tubular de circulación
- (7) Evaporador de vía corta
- 15 (8) Alimentación de Dibal-Cl al reciclaje
- (9) Alimentación de producto crudo a la destilación
- (10) Columna de destilación 1
- (11) Fracción de productos de bajo punto de ebullición
- (12) Alimentación de producto crudo a la 2ª destilación
- 20 (13) Columna de destilación 2
- (14) Producto de valor

Ejemplo:

Obtención de dodecacloroneopentasilano $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

25 La obtención de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ se efectúa en una operación discontinua en un mezclador-secador de cono. En el primer paso se mezclan a 20°C y 1 bar, bajo atmósfera de gas de protección, 20 kg de una mezcla líquida de perclorosilanos, predominantemente con 3 átomos de silicio, con 3 kg de hexano y 60 g de diazabicyclo[2,2,2]octano disueltos en 450 g de dietiléter. La mezcla reacciona en el intervalo de 40 h para dar la sustancia sólida $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ y el producto secundario SiCl_4 . Tras el paso de reacción se separan los productos de bajo punto de ebullición (hexano y dietiléter) y el producto secundario SiCl_4 a 50 °C bajo vacío (200 a 1 mbar) a partir de la mezcla de reacción, y se

30 obtienen 16 kg de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.

Obtención de neopentasilano (NPS) y su elaboración térmica (proporción de equivalente de H del agente de hidrogenación: 1,1)

35 La hidrogenación de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ con hidruro de diisobutilaluminio se lleva a cabo en dos etapas de reacción. En el primer reactor (4, véase la Figura 1), un reactor de caldera de agitación accionado continuamente (CSTR) con circuito externo con circulación forzada (bomba, 5), se dispone hidruro de diisobutilaluminio, y el hidruro de diisobutilaluminio

5 (3) reciclado se añade con dosificación continuamente. De este modo se dosifica adicionalmente de modo constante el agente de hidrogenación (hidruro de diisobutilaluminio) en proporciones de equivalente de H correspondientes (2). El $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (1) se dosifica continuamente como sustancia sólida en el reactor (4), en este caso se mantiene constante la temperatura de reacción a 10°C . La conversión de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ en este paso de reacción asciende aproximadamente a un 65 %. A través de una regulación de nivel del CSTR (4) se impulsa una corriente volumétrica definida, a través de una válvula, al reactor tubular de circulación postconectado (6), donde se ha ajustado igualmente una temperatura de reacción de 10°C . En el reactor tubular de circulación se obtiene una conversión final de un 100 % de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.

10 En el evaporador de vía corta (7) se elabora térmicamente la descarga de la etapa de reacción. Una gran parte del agente de hidrogenación no consumido, hidruro de diisobutilaluminio, y del agente de hidrogenación que ha reaccionado, cloruro de diisobutilaluminio, se separa en el evaporador de vía corta (7). El producto de cabeza del evaporador de vía corta se elabora en las siguientes columnas de destilación. Se obtienen 0,20 kg de NPS puro por hora.

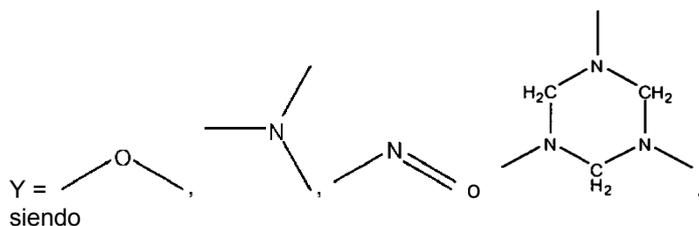
La determinación cualitativa de hidrurosilanos en el destilado se efectuó por medio de análisis por GC-MS. El destilado contiene hidrurosilanos con una fracción de $> 99,0$ % de superficie.

15 Rendimiento referido al peso (kg/h de hidrurosilanos como destilado por kg/h de mezcla de perclorosilano empleado): 16,5 %.

El agente de hidrogenación no consumido, o bien que ha reaccionado (8) a partir del evaporador de vía corta (7) se trata con NaH (15), y el agente de hidrogenación reciclado (3) se devuelve a continuación al CSTR (4).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento continuo para la hidrogenación de compuestos de silano halogenados con al menos tres átomos de silicio, en el que se hacen reaccionar
- al menos un compuesto de silano halogenado con al menos tres átomos de silicio, y
- 5
- al menos un agente de hidrogenación seleccionado a partir del grupo de compuestos constituido por LiAlH_4 , NaBH_4 y $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$
 - continuamente
- bajo formación
- de al menos un compuesto de hidrurosilano con al menos 3 átomos de silicio, y
- 10
- de agente de hidrogenación oxidado, y extrayéndose
 - el agente de hidrogenación oxidado, reduciéndose y alimentándose de nuevo a la hidrogenación el producto de reacción de esta reacción de reducción.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de silano halogenado tiene la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ con $3 \leq n \leq 10$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.
- 15
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el compuesto de silano halogenado es $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de compuesto de silano halogenado, al menos uno, asciende a un 10-30 % en peso, referido a la masa total de componentes alimentados.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente de hidrogenación en estado reducido se añade con dosificación en proporciones equivalentes de H de 1,0 a 1,5, referidas a la suma de átomos de halógeno a hidrogenar.
- 20
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que para la reacción se emplean al menos dos reactores conectados en serie.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la proporción molar de agente de hidrogenación reducido respecto a oxidado en el primer reactor asciende a un valor entre 0,4 y 0,75.
- 25
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el primero de los dos o más reactores conectados en serie es un reactor de caldera de agitación.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que al menos uno de los reactores postconectados al primer reactor es un reactor de circulación.
- 30
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que éste sigue a un procedimiento para la síntesis de compuestos de silano halogenados, en el que se hace reaccionar
- i) al menos un halogeno silano de la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ con $n \geq 2$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I y
 - ii) al menos un catalizador seleccionado a partir del grupo de fosfanos terciarios PR_3 , de aminas terciarias NR_3 y el grupo de compuestos de la fórmula genérica $\text{NRR}'_a\text{R}''_b\text{Y}_c$ con $a = 0$ o 1 , $b = 0$ o 1 , y $c = 0$ o 1 , e
- 35



ES 2 664 718 T3

aa) - R, R' y/o R" igual a -C₁-C₁₂-alquilo, -C₁-C₁₂-arilo, -C₁-C₁₂-aralquilo, -C₁-C₁₂-aminoalquilo, -C₁-C₁₂-aminoarilo, -C₁-C₁₂-aminoaralquilo,

y/o

5 - formando dos o tres restos R, R' y R", en el caso de c = 0, conjuntamente un sistema que incluye N, cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático,

- con la condición de que al menos un resto R, R' o R" no sea -CH₃ y/o siendo

bb)- R y R' y/o R" (en el caso de c = 1) igual a -C₁-C₁₂-alquileno, -C₁-C₁₂-arileno, -C₁-C₁₂-aralquileno, -C₁-C₁₂-heteroalquileno, -C₁-C₁₂-heteroarileno, -C₁-C₁₂-heteroalquileno y/o -N=, o siendo

10 cc) - (en el caso de a = b = c = 0) R = ≡C-R" (con R" = -C₁-C₁₀-alquilo, -C₁-C₁₀-arilo y/o -C₁-C₁₀-aralquilo),

bajo formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} (con m > n y X = F, Cl, Br y/o I) y Si_{m-n}X_{2(m-n)+2} (con X = F, Cl, Br y/o I).

Figura 1

