

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0902472-7 A2**

(22) Data de Depósito: 22/07/2009
(43) Data da Publicação: 20/04/2010
(RPI 2050)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 7/18 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ORGANOSSILANOS**

(30) Prioridade Unionista: 31/07/2008 DE 10 2008 035 623.9

(73) Titular(es): Evonik Degussa GMBH

(72) Inventor(es): Alfred Alig, Helmut Droege, Ingo Kiefer, Karsten Korth, Stefan Koenigstein, Stephanie Schwan, Ulrich Deschler

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ORGANOSSILANOS. A presente invenção refere-se a um processo para preparar organossilanos da fórmula geral I por reação de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II com sulfeto ácido de metal alcalino aquoso, enxofre e carbonato de metal alcalino em álcool, em que a razão molar de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II para sulfeto ácido de metal alcalino está entre 1:0,4 e 1:0,75, e a razão molar de sulfeto ácido de metal alcalino para carbonato de metal alcalino está entre 1:0,5 e 1:1,5.



PI0902472-7

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ORGANOSSILANOS".

A invenção refere-se a um processo para preparar organossilanos.

5 O documento EP 1130023 apresenta a preparação de organossililalquilpolissulfanos da fórmula geral $(R^1R^2R^3Si-R^4)_2S_q$ a partir do halogeneto de organossililalquil da fórmula geral $R^1R^2R^3Si-R^4-X$. A reação é realizada carregando-se inicialmente enxofre elemental e o halogeneto de organilalquil em um solvente orgânico polar e adicionando-se sulfeto iônico anidro ou virtualmente anidro a esta suspensão. Devido à tendência das ligações Si-alcóxi do halogeneto do halogeneto de organossililalquil à hidrólise, os sulfetos iônicos devem ser anidros ou virtualmente anidros.

10 O documento EP 1700861 descreve a síntese de alcoxissilanos contendo enxofre usando reagentes sulfurizantes aquosos em álcool. Quando matérias-primas diferentes são usadas, grandes diferenças são encontradas no teor de monômero dos alcoxissilanos polissulfídicos resultantes. Não é possível obter desta maneira um produto homogêneo de qualidade confiável em escala industrial. Além disso, o uso de quatro sólidos no processo conhecidos é desvantajoso para a escala industrial.

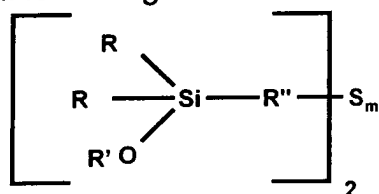
20 O documento WO 2008025580 A1 descreve a preparação de alcoxissilanos contendo enxofre da fórmula geral $[R(R)(R'O)Si-R'']_2S_m$, em que o teor de hidróxido de metal alcalino de todas as cargas de alimentação deve ser $< 0,44\%$ em peso.

25 As desvantagens dos processos conhecidos são seja o uso de materiais de partida anidros ou virtualmente anidros ou, no caso de materiais de partida aquosos, a forte dependência das propriedades do produto das propriedades da matéria-prima, especialmente a proporção de hidróxidos de metal alcalino. Nos processos conhecidos que utilizam reagentes sulfurizantes aquosos, o uso de mais de 4 matérias-primas é indesejado. Além disso, a adição regulada e o uso de hidrato de sulfeto de metal alcalino como a matéria-prima sulfurizante é problemático, uma vez que hidratos de sulfetos de metal alcalino sólidos, como resultado da preparação, pode conter quanti

dades relativamente grandes de hidróxidos de metal alcalino. Um baixo teor de (mercaptoorganil)alcoxissilano no produto final é desejado.

Constitui um objetivo da presente invenção oferecer um processo para preparar organossilanos polissulfídicos, que permita grandes conversões acopladas a boas seletividades, não utilizando hidratos de sulfetos de metal alcalino sólidos e tolere hidróxido de metal alcalino na matéria-prima sulfurizante.

A invenção oferece um processo para preparar organossilanos da fórmula geral I



em que

R é igual ou diferente e é um grupo C₁-C₈-alquila, de preferência CH₃ ou CH₂CH₃, um grupo C₁-C₈-alquenila, C₁-C₈-arila ou C₁-C₈-aralquila ou um grupo OR',

R' é igual ou diferente e é um grupo C₁-C₂₄, de preferência C₁-C₄ ou C₁₂-C₁₈, mais preferivelmente CH₂CH₃, alquila ou alquenila monovalente ramificado ou não-ramificado, um grupo arila, um grupo aralquila, hidrogênio (-H), um grupo alquila éter -(CR^{III})_y-O-Alk, em que y' = 1-20, de preferência 2-10, mais preferivelmente 2-5, ou um grupo alquila poliéter -(CR^{III}₂O)_y-Alk ou -(CR^{III}₂-CR^{III}₂-O)_y-Alk, onde y = 2-20, de preferência 2-10, mais preferivelmente 2-5,

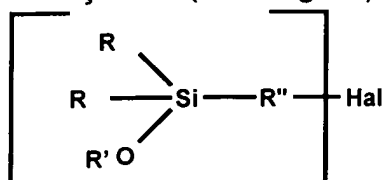
R^{III} é independentemente H ou um grupo alquila, de preferência um grupo CH₃, e Alk é um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto monovalente ramificado ou não-ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático/aromático misto, de preferência C₂-C₂₀, mais preferivelmente C₆-C₁₈, ainda mais preferivelmente C₁₀-C₁₈,

R'' é um grupo C₁-C₃₀, de preferência C₁-C₂₀, mais preferivelmente C₁-C₁₀, ainda mais preferivelmente C₁-C₇, hidrocarboneto divalente ramificado ou não-ramificado, saturado ou insaturado, alifático, aromático ou alifático-

co/aromático misto que é opcionalmente substituído com F, Cl, Br, I, HS, NH₂ ou NHR', e

m é um comprimento médio de cadeia de enxofre de 1,5 a 4,5, de preferência 2 a 2,6 e 3,5 a 3,9, mais preferivelmente 2,1 a 2,3 e 3,6 a 3,8,

5 por reação de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II



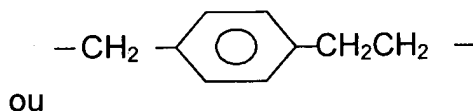
II

em que R, R' e R'' são cada um como definidos acima e Hal é cloro, bromo, flúor ou iodo,

com sulfeto ácido de metal alcalino aquoso, enxofre e carbonato de metal alcalino em álcool, que é caracterizado pelo fato de a razão molar de (halo-

10 organil)alcoxissilano da fórmula II para sulfeto ácido de metal alcalino estar entre 1:0,40 e 1:0,75, de preferência entre 1:0,45 e 1:0,65, mais preferivelmente entre 1:0,5 e 1:0,6, ainda mais preferivelmente entre 1:0,5 e 1:0,55, e a razão molar de sulfeto ácido de metal alcalino para carbonato de metal alcalino estar entre 1:0,5 e 1:1,5, de preferência entre 1:0,65 e 1:1,3, mais
15 preferivelmente entre 1:0,85 e 1:1,2, ainda mais preferivelmente entre 1:0,95 e 1:1,1.

R'' pode ser -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-



20 Foi descoberto que, surpreendentemente, a água presente nos reagentes sulfurizantes não leva à hidrólise e condensação completas dos alcoxissilanos, ainda que condições reacionais básicas estejam presentes e, em termos estequiométricos, encontra-se presente mais água do que aquela necessária para converter todo o SiOR presente em SiOH e subsequente-
25 mente, por condensação, em siloxanos correspondentes contendo ligações Si-O-Si.

No processo de acordo com a invenção para preparar organossi-

lanos, é possível formar compostos da fórmula geral I ou ainda misturas de compostos da fórmula geral I.

Misturas de organossilanos da fórmula I podem conter mais de 50% em peso, de preferência mais de 60% em peso, mais preferivelmente mais de 70% em peso, ainda mais preferivelmente mais de 80% em peso, de organossilanos da fórmula I com unidades $-S_2-$.

De preferência, misturas de organossilanos da fórmula I podem conter 50 a 100% em peso, de preferência 60 a 95% em peso, mais preferivelmente 70 a 95% em peso, ainda mais preferivelmente 75 a 90% em peso, de organossilanos da fórmula I com unidades $-S_2-$.

Misturas de organossilanos da fórmula I podem conter menos de 60% em peso, de preferência menos de 45% em peso, mais preferivelmente menos de 35% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 25% em peso, de organossilanos da fórmula I com unidades $-S_3-$.

De preferência, misturas de organossilanos da fórmula I podem conter até 60% em peso, de preferência 5 a 45% em peso, mais preferivelmente 8 a 35% em peso, ainda mais preferivelmente 10 a 25% em peso, de organossilanos da fórmula I com unidades $-S_3-$.

Misturas de organossilanos da fórmula I podem conter menos de 50% em peso, de preferência menos de 30% em peso, mais preferivelmente menos de 20% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 10% em peso, de organossilanos da fórmula I com unidades $-S_4-$.

Os compostos da fórmula geral I formados no processo de acordo com a invenção ou as misturas de compostos da fórmula geral I podem ter um teor de água inferior a 2% em peso, de preferência inferior a 1% em peso, mais preferivelmente inferior a 0,5% em peso, ainda mais preferivelmente inferior a 0,1% em peso. O teor de água é medido de acordo com DIN ENISO 12937 incluindo retrotitulação iodométrica para poder distinguir espécies de H_2O e HS (H_2S etc.).

O grupo alquila poliéter(R') na fórmula I e II pode conter unidades óxido de etileno (CH_2-CH_2-O) e óxido de propileno, por exemplo ($CH(CH_3)-CH_2-O$) ou ($CH_2-CH(CH_3)-O$).

O grupo alquila poliéter $-(CR^{III}_2O)_y-Alk$ ou $O-(CR^{III}_2- CR^{III}_2O)_y-Alk$ na fórmula I e II pode ser

- $-(CH_2-CH_2O)_2-C_8H_{17}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_8H_{17}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_8H_{17}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_8H_{17}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_8H_{17}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_8H_{17}$,
 5 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_8H_{17}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_8H_{17}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_8H_{17}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_8H_{17}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_8H_{17}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_8H_{17}$,
 $-(CH_2-CH_2O)_2-C_9H_{19}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_9H_{19}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_9H_{19}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_9H_{19}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_9H_{19}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_9H_{19}$,
 10 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_9H_{19}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_9H_{19}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_9H_{19}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_9H_{19}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_9H_{19}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_9H_{19}$,
 $-(CH_2-CH_2O)_2-C_{10}H_{21}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_{10}H_{21}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_{10}H_{21}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_{10}H_{21}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_{10}H_{21}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_{10}H_{21}$,
 15 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{10}H_{21}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{10}H_{21}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{10}H_{21}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{10}H_{21}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{10}H_{21}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{10}H_{21}$,
 $-(CH_2-CH_2O)_2-C_{11}H_{23}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_{11}H_{23}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_{11}H_{23}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_{11}H_{23}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_{11}H_{23}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_{11}H_{23}$,
 20 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{11}H_{23}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{11}H_{23}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{11}H_{23}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{11}H_{23}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{11}H_{23}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{11}H_{23}$,
 $-(CH_2-CH_2O)_2-C_{12}H_{25}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_{12}H_{25}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_{12}H_{25}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_{12}H_{25}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_{12}H_{25}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_{12}H_{25}$,
 25 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{12}H_{25}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{12}H_{25}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{12}H_{25}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{12}H_{25}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{12}H_{25}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{12}H_{25}$,
 $-(CH_2-CH_2O)_2-C_{13}H_{27}$, $-(CH_2-CH_2O)_3-C_{13}H_{27}$, $-(CH_2-CH_2O)_4-C_{13}H_{27}$, $-(CH_2-CH_2O)_5-C_{13}H_{27}$, $-(CH_2-CH_2O)_6-C_{13}H_{27}$, $-(CH_2-CH_2O)_7-C_{13}H_{27}$,
 30 $-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{13}H_{27}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{13}H_{27}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{13}H_{27}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{13}H_{27}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{13}H_{27}$, $-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{13}H_{27}$,

$$\begin{aligned} &-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_{14}\text{H}_{29}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_{14}\text{H}_{29}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_4- \\ &\text{C}_{14}\text{H}_{29}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_5-\text{C}_{14}\text{H}_{29}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_{14}\text{H}_{29}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)- \end{aligned}$$
$$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_4-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_5-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7-\text{C}_{15}\text{H}_{31},$$
$$\begin{aligned} &-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_4- \\ &\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_5-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)- \end{aligned}$$
$$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_4-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_5-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7-\text{C}_{16}\text{H}_{33},$$
$$\begin{aligned} &-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_4- \\ &\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_5-\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \quad -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_{16}\text{H}_{33} \text{ ou } -(\text{CH}(\text{CH}_3)- \end{aligned}$$

Organossilanos da fórmula geral I podem ser:

$$[(C_{12}H_{25}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_3],$$
$$[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3],$$

20 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3],$

$$[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3],$$
$$[(C_{12}H_{25}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)_2]_n$$
$$[(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{29}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{29}O)],$$
$$[(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{21}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{12}H_{25}O)]_n,$$

25 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{16}H_{33}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{16}H_{33}O)]_n$,

$$[(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)],$$
$$[(C_{14}H_{29}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)_2]_n$$
$$[(C_{14}H_{29}O)(C_{16}H_{33}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)(C_{16}H_{33}O)],$$
$$[(C_{14}H_{29}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)(C_{18}H_{37}O)],$$

30 $[(C_{16}H_{33}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{16}H_{33}O)_2]_n$,

$$[(C_{16}H_{33}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{16}H_{33}O)(C_{18}H_{37}O)]_n$$
$$[(C_{18}H_{37}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{18}H_{37}O)_2],$$

- $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{12}H_{25}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{14}H_{29}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)],$
 5 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{14}H_{29}O)],$
 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)],$
 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)],$
 $[(C_{16}H_{33}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)],$
 $[(C_{16}H_{33}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)],$
 10 $[(C_{18}H_{37}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)],$
 onde $m = 1, 5-4, 5$.

Exemplos específicos de compostos que podem fazer parte de misturas da fórmula I podem ser:

- $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3,$ $[(Me-$
 15 $O)_3Si(CH_2)_3]_2S_4,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6,$ $[(Me-$
 $O)_3Si(CH_2)_3]_2S_7,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8,$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9,$ $[(Me-$
 $O)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10},$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11},$ $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12},$
 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3,$ $[(E-$
 $tO)_3Si(CH_2)_3]_2S_4,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6,$ $[(E-$
 20 $tO)_3Si(CH_2)_3]_2S_7,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8,$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9,$ $[(E-$
 $tO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10},$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11},$ $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12},$
 $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3,$
 $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_4,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_5,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_6,$
 $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_7,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_8,$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_9,$
 25 $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10},$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11},$ $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12}.$

Os (halo-organil)alcoxissilanos da fórmula II usados podem ser de preferência

- | | | |
|----|-------------------------------------|--------------------------------------|
| | 3-clorobutil(trietoxissilano), | 3-clorobutil(trimetoxissilano), |
| | 3-clorobutil(dietoximetoxissilano), | 3-cloropropil(trietoxissilano), |
| 30 | 3-cloropropil(trimetoxissilano), | 3-cloropropil(dietoximetoxissilano), |
| | 2-cloroetil(trietoxissilano), | 2-cloroetil(trimetoxissilano), |
| | 2-cloroetil(dietoximetoxissilano), | 1-clorometil(trietoxissilano), |

- 1-clorometil(trimetoxissilano),
 3-cloropropil(dietoximetilsilano),
 2-cloroetil(dietoximetilsilano),
 1-clorometil(dietoximetilsilano),
 5 3-cloropropil(etoxidimetilsilano),
 2-cloroetil(etoxidimetilsilano),
 1-clorometil(etoxidimetilsilano), 1-clorometil(metoxidimetilsilano),
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₂](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₃](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 10 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₄](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₅](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₆](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₂](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₃](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 15 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₄](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₅](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₂H₂₅O-(CH₂-CH₂O)₆](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₂](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₃](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 20 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₄](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₅](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₃H₂₇O-(CH₂-CH₂O)₆](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₂](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₃](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 25 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₄](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₅](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₁₄H₂₉O-(CH₂-CH₂O)₆](MeO)₂Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₂]₂(MeO)Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₃]₂(MeO)Si(CH₂)₃Cl,
 30 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₄]₂(MeO)Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₅]₂(MeO)Si(CH₂)₃Cl,
 [(C₉H₁₉O-(CH₂-CH₂O)₆]₂(MeO)Si(CH₂)₃Cl,

1-clorometil(dietoximetoxissilano),
 3-cloropropil(dimetoximetilsilano),
 2-cloroetil(dimetoximetilsilano),
 1-clorometil(dimetoximetilsilano),
 3-cloropropil(metoxidimetilsilano),
 2-cloroetil(metoxidimetilsilano),

- $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
5 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
10 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
15 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(MeO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
20 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
25 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
30 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3)(EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$

- $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
5 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
10 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
15 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
20 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3Cl,$
25 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3Cl,$
30 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3Cl,$

- $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 5 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3Cl,$
 10 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3Cl$ ou
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3Cl.$

O (halo-organil)alcoxissilano pode ser um (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II ou uma mistura de (halo-organil)alcoxissilanos da fórmula II.

- 15 O sulfeto ácido de metal alcalino pode ser NaSH, LiSH, KSH ou CsSH. O sulfeto ácido de metal alcalino pode ser uma forma purificada ou uma forma compreendendo constituintes secundários.

De preferência, pode ser usado sulfeto ácido de sódio.

- 20 O sulfeto ácido de metal alcalino pode ser usado em forma sólida.

O sulfeto ácido de metal alcalino sólido aquoso pode conter entre 1 e 80% em peso, de preferência entre 5 e 65% em peso, mais preferivelmente entre 10 e 55% em peso e excepcionalmente de preferência entre 20 e 45% em peso de água.

- 25 O sulfeto ácido de metal alcalino pode estar presente dissolvido em água.

- 30 O sulfeto ácido de metal alcalino dissolvido em água pode conter mais de 15% em peso, de preferência mais de 25% em peso, mais preferivelmente mais de 35% em peso, ainda mais preferivelmente mais de 45% em peso e excepcionalmente de preferência mais de 55% em peso de água.

Os sulfetos ácidos de metais alcalinos usados podem ser adicionados à reação como sólidos ou em solução.

O sulfeto ácido de metal alcalino aquoso e o enxofre podem ser adicionados à reação juntos ou independentemente como sólidos ou em solução.

5 O sulfeto ácido de metal alcalino aquoso, o enxofre e o carbonato de metal alcalino podem ser adicionados à reação juntos ou independentemente como sólidos ou em solução.

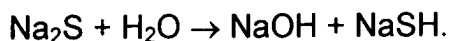
O sulfeto ácido de metal alcalino pode ser analisado da seguinte maneira, detalhada a título de exemplo para hidrato de NaSH:

10 aproximadamente 3 g de amostra (sulfeto ácido de sódio) são pesados e introduzidos em um balão-padrão de 100 ml (equilíbrio (legibilidade 1 mg ou melhor)) e dissolvidos em aproximadamente 75 ml de água ultrapura.

15 Subsequentemente, 10 ml de cloreto de bário (solução a 10% de cloreto de bário em água ultrapura) são adicionados, e a mistura é agitada e completada até a marca.

20 Depois de completada até a marca, espera-se por uma hora até o precipitado formado sedimentar. 10 ml de solução sobrenadante límpida são pipetados com uma pipeta volumétrica em um béquer de 150 ml e diluídos com cerca de 100 ml de água ultrapura. Subsequentemente, é realizada uma titulação a pH dinâmico com HCl $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ (eletrodo de pH, sistema de titulação).

Ora, o primeiro ponto de mudança entre pH 9 e pH 10 corresponde ao teor de NaOH (em solução) de acordo com a seguinte reação:



25 No segundo ponto de mudança entre pH 4 e pH 5, o NaSH presente em solução é convertido de acordo com a seguinte equação:



Cálculo:

$$\text{NaOH}_{\text{solução}} [\%m/m] = \frac{V_1 \times M_{\text{NaOH}} \times m_{\text{HCl}} \times F \times 100 \times V_{\text{MK}}}{E \times V_P}$$

V_1 = primeiro ponto de mudança (ml)

30 M_{NaOH} = massa molar de NaOH (39,99 g/mol)

m_{HCl} = molaridade da solução de ácido clorídrico

E = peso inicial em mg

F = título de ácido clorídrico

V_P = volume da pipeta (ml)

V_{MK} = volume do balão-padrão (ml)

$$NaSH_{solução} [\%m / m] = \frac{[V_2 - (V_1)] \times M_{NaSH} \times m_{HCl} \times F \times 100 \times V_{MK}}{E \times V_P}$$

5 V_2 = segundo ponto de mudança (ml)

V_1 = primeiro ponto de mudança (ml)

M_{NaSH} = massa molar de NaSH (56,064 g/mol)

m_{HCl} = molaridade da solução de ácido clorídrico

E = peso inicial em mg

10 F = título de ácido clorídrico

V_P = volume da pipeta (ml)

V_{MK} = volume do balão-padrão (ml)

O sulfeto ácido de metal alcalino presente na matéria-prima sólida pode ser determinado por meio da seguinte equação:

$$NaSH_{sólido} [\%m / m] = \frac{[V_2 - (V_1 \times 2)] \times M_{NaSH} \times m_{HCl} \times F \times 100 \times V_{MK}}{E \times V_P}$$

15 Os sulfetos ácidos de metais alcalinos podem, assim como água, compreender outros constituintes secundários na proporção de menos de 30% em peso, de preferência menos de 20% em peso, mais preferivelmente menos de 10% em peso, ainda mais preferivelmente menos de 5% em peso.

20 Com base na quantidade de sulfeto ácido de metal alcalino na matéria-prima à base de sulfeto ácido de metal alcalino usada, é possível que estejam presentes entre 0 e 10% em peso, de preferência entre 0,4 e 8% em peso, mais preferivelmente entre 0,6 e 5% em peso e ainda mais preferivelmente entre 0,8 e 3% em peso de sulfeto de metal alcalino.

25 Com base na quantidade de sulfeto ácido de metal alcalino na matéria-prima à base de sulfeto ácido de metal alcalino usada, é possível que estejam presentes menos de 10% em peso, de preferência menos de 8% em peso, mais preferivelmente menos de 5% em peso e ainda mais preferivelmente menos de 3% em peso de hidróxido de metal alcalino.

É possível que mais de 0,44% em peso de hidróxido de metal alcalino esteja presente na matéria-prima de sulfurização de sulfeto ácido de metal alcalino dissolvido.

O processo pode ser realizado sem adição separada de hidrato de sulfeto de metal alcalino na forma sólida ou dissolvida.

Outros constituintes secundários de sulfetos ácidos de metais alcalinos podem, assim como água, ser independentemente sulfatos de metal alcalino, sulfatos ácidos de metal alcalino, tiosulfatos de metal alcalino e/ou tiosulfatos ácidos de metal alcalino.

O teor de água dos sulfetos ácidos de metais alcalinos é determinado por titulação de Karl-Fischer de maneira análoga ao DIN 51777. Nesta determinação, as forças de rutura dos componentes contendo enxofre são levadas em consideração por uma retrotitulação iodométrica de acordo com os princípios e métodos conhecidos.

O carbonato de metal alcalino pode ser Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 ou Cs_2CO_3 . Na_2CO_3 pode ser preferido.

O processo de acordo com a invenção pode ser implementado com carbonato de metal alcalino virtualmente livre de poeira e/ou com carbonato de metal alcalino finamente dividido.

Carbonato de metal alcalino virtualmente livre de poeira pode de preferência ter um tamanho de partícula médio (média) de $> 50 \mu\text{m}$, de preferência $> 100 \mu\text{m}$, mais preferivelmente $> 200 \mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente $> 300 \mu\text{m}$, medido por análise por difração a laser ou peneiração.

Carbonato de metal alcalino virtualmente livre de poeira pode ter um tamanho de partícula médio (média) entre 50 e $2000 \mu\text{m}$, de preferência entre 100 e $1500 \mu\text{m}$, mais preferivelmente entre 150 e $1000 \mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente entre 200 e $500 \mu\text{m}$, medido por análise por difração a laser ou peneiração.

Carbonato de metal alcalino finamente dividido pode ter um tamanho de partícula médio (média) de $< 500 \mu\text{m}$, de preferência $< 250 \mu\text{m}$, mais preferivelmente $< 150 \mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente $< 100 \mu\text{m}$, medido por análise por difração a laser ou peneiração.

Carbonato de metal alcalino finamente dividido pode ter um tamanho de partícula médio (média) entre 20 e 200 μm , de preferência entre 30 e 180 μm , mais preferivelmente entre 40 e 150 μm , ainda mais preferivelmente entre 50 e 150 μm , medido por análise por difração a laser ou peneiração.

A distribuição de tamanhos de partícula das amostras é determinada por análise por difração a laser sem tratamento com ultrassom com um Coulter LS 100 com um módulo de pó seco (da Beckman-Coulter) de acordo com as normas e métodos operacionais comumente conhecidos. Por 60 segundos, uma corrente contínua de partículas originais não tratadas da amostra a ser analisada é conduzida através de um feixe de laser em um jato de ar. O feixe passa através da corrente de partículas e os diferentes tamanhos de partícula são detectados e avaliados estatisticamente. O tamanho de partícula mensurável não é menor que 0,4 μm e não é maior que 900 μm .

A distribuição de tamanhos de partícula por peneiração é determinada da seguinte maneira:

uma quantidade particular de amostra é separada com uma pilha de peneiras de tamanhos de malha padronizados e diferentes.

A proporção das frações individuais é determinada por pesagem.

O equipamento usado para tanto: máquina de peneirar mecânica (Ro-tap); balança de precisão: precisão $\pm 0,01$ g (da Mettler).

Peneiras-padrão: padrão U.S. N° 120, altura 25 mm, $\varnothing$: 200 mm; tamanhos de malha, por exemplo: 300 μm (malha 50); 150 μm (malha 100); 75 μm (malha 200).

As peneiras e um vaso coletor são montados na sequência desejada, isto é, com tamanho de abertura decrescente de cima para baixo. 100 g da amostra a ser analisada são pesados usando uma pá apropriada. A seleção preliminar do material por despejamento ou transferência por despejamento deve ser evitada. Depois de o material pesado ter sido transferido para a peneira superior extrema, uma tampa é colocada e a pilha é colocada na máquina de peneirar de modo que fique uma folga de aproximadamente 1,5 mm e as peneiras possam assim girar livremente.

As peneiras são presas na máquina e então sacudidas por 5 minutos - com o sacudidor ou percussor em operação. Em seguida, as peneiras são desmontadas sucessivamente e a quantidade de material presente em cada uma é pesada com uma precisão de 0,1 g. São feitas duas determinações de cada amostra. Em cada caso, a média da quantidade de material encontrado nas peneiras individuais e no vaso coletor é dada em%. A média pode ser calculada a partir dos valores para as frações.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado com enxofre virtualmente livre de poeira e/ou com enxofre finamente dividido.

10 O enxofre virtualmente livre de poeira pode ter um tamanho de partícula médio, medido por peneiração, de $> 200\text{ }\mu\text{m}$, de preferência $> 500\text{ }\mu\text{m}$, mais preferivelmente $> 1000\text{ }\mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente $> 2000\text{ }\mu\text{m}$.

15 O enxofre virtualmente livre de poeira pode ter um tamanho de partícula médio, medido por peneiração, medido por peneiração, entre $1\text{ }\mu\text{m}$ e $20\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$, de preferência entre $100\text{ }\mu\text{m}$ e $10\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$, mais preferivelmente entre $200\text{ }\mu\text{m}$ e $5000\text{ }\mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente entre $500\text{ }\mu\text{m}$ e $2000\text{ }\mu\text{m}$.

20 O enxofre finamente dividido pode ter um tamanho de partícula médio, medido por peneiração, entre $1\text{ }\mu\text{m}$ e $200\text{ }\mu\text{m}$, de preferência entre $10\text{ }\mu\text{m}$ e $150\text{ }\mu\text{m}$, mais preferivelmente entre $10\text{ }\mu\text{m}$ e $100\text{ }\mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente entre $10\text{ }\mu\text{m}$ e $75\text{ }\mu\text{m}$.

25 O enxofre finamente dividido pode ter um tamanho de partícula médio, medido por peneiração, de $< 500\text{ }\mu\text{m}$, de preferência $< 250\text{ }\mu\text{m}$, mais preferivelmente $< 100\text{ }\mu\text{m}$, ainda mais preferivelmente $< 80\text{ }\mu\text{m}$.

A razão molar de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II para enxofre pode ser inferior a 1:0,4, de preferência inferior a 1:0,45, mais preferivelmente inferior a 1:0,5, ainda mais preferivelmente inferior a 1:0,55, excepcionalmente de preferência inferior a 1:0,6.

30 A razão molar de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II para enxofre pode estar entre 1:0,4 e 1:1,5, de preferência entre 1:0,45 e 1:1,4, mais preferivelmente entre 1:0,5 e 1:1,35, ainda mais preferivelmente entre

1:0,55 e 1:1,3 e excepcionalmente de preferência entre 1:0,6 e 1:1,15.

A razão molar de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II para carbonato de metal alcalino pode ser inferior a 1:0,25, de preferência inferior a 1:0,45, mais preferivelmente inferior a 1:0,5, ainda mais preferivelmente inferior a 1:0,55, excepcionalmente de preferência inferior a 1:0,6.

A razão molar de carbonato de metal alcalino para (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II pode estar entre 1:0,1 e 1:2, de preferência entre 1:0,2 e 1:1,5, mais preferivelmente entre 1:0,3 e 1:1,0, ainda mais preferivelmente entre 1:0,4 e 1:0,8, excepcionalmente de preferência entre 1:0,45 e 1:0,7.

A razão molar de enxofre para sulfeto ácido de metal alcalino pode ser inferior a 1:0,25, de preferência inferior a 1:0,45, mais preferivelmente inferior a 1:0,7, ainda mais preferivelmente inferior a 1:0,9, excepcionalmente de preferência inferior a 1:1,0.

A razão molar de sulfeto ácido de metal alcalino para enxofre pode estar entre 1:0,1 e 1:3, de preferência entre 1:0,3 e 1:2,75, mais preferivelmente entre 1:0,5 e 1:2, ainda mais preferivelmente entre 1:0,7 e 1:1,7, excepcionalmente de preferência entre 1:0,85 e 1:1,4.

A razão molar de enxofre para carbonato de metal alcalino pode ser maior que 1:1,5, de preferência maior que 1:1,4, mais preferivelmente maior que 1:1,3, ainda mais preferivelmente maior que 1:1,2, excepcionalmente de preferência maior que 1:1,1, quando $m < 2,5$.

A razão molar de carbonato de metal alcalino para enxofre pode ser inferior a 1:1,5, de preferência inferior a 1:1,8, mais preferivelmente inferior a 1:2,0, ainda mais preferivelmente inferior a 1:2,3, excepcionalmente de preferência inferior a 1:2,5, quando $m > 2,5$.

A razão molar de carbonato de metal alcalino para enxofre pode estar entre 1:0,1 e 1:3, de preferência entre 1:0,3 e 1:2,75, mais preferivelmente entre 1:0,5 e 1:2, ainda mais preferivelmente entre 1:0,7 e 1:1,55, excepcionalmente de preferência entre 1:0,85 e 1:1,4.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado sem catalisador de transferência de fase. O processo de acordo com a invenção

pode ser realizado sem halogeneto de tetra-alquilamônio.

Os aditivos podem ser adicionados antes, durante ou depois da reação.

Os aditivos podem ser solventes não-alcoólicos.

- 5 Os aditivos usados que são solventes não-alcoólicos podem ser de preferência, com qualidade pura ou de grau técnico, alcanos, por exemplo pentano, hexano, ciclohexano, heptano ou octano, éteres, for exemplo éter dietílico, tetra-hidrofurano, 1,2-dimetoxietano, dioxano, dioxolano, etileno glicóis ou propileno glicóis, solventes aromáticos, for exemplo benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno ou p-xileno, ou solventes contendo carbonila, por exemplo dimetilformamida.
- 10

Antes da reação e/ou durante a reação e/ou perto ao fim da reação e/ou durante o tratamento, aditivos polares, próticos, apróticos, básicos ou ácidos podem ser adicionados à mistura reacional.

- 15 Os aditivos podem, por exemplo, ser ácidos orgânicos ou inorgânicos ou bases orgânicas ou inorgânicas.

Ácidos inorgânicos podem ser, por exemplo, compostos da composição HCl , H_2S , H_2SO_4 , H_3PO_4 , (metal alcalino) H_2PO_4 , (metal alcalino) $_2\text{HPO}_4$, H_3CO_3 ou (metal alcalino) HSO_4 .

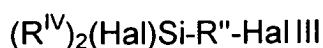
- 20 Bases inorgânicas podem ser, por exemplo, compostos da composição (metal alcalino) HCO_3 , (metal alcalino) $_2\text{HPO}_4$ ou (metal alcalino) $_3\text{PO}_4$.

- Aditivos ácidos ou básicos que são adicionados à mistura reacional antes, durante ou próximo ao fim do processo podem ter a estrutura (metal alcalino) HCO_3 , (metal alcalino) H_2PO_4 , (metal alcalino) $_2\text{HPO}_4$, (metal alcalino) $_3\text{PO}_4$, (metal alcalino) $_2\text{SO}_4$ ou (metal alcalino) HSO_4 .
- 25

(Metal alcalino) HCO_3 pode ser de preferência adicionado durante ou no final no processo ou durante o tratamento.

Os aditivos podem ser (halo-organil)halossilanos.

- 30 Os (halo-organil)halossilanos usados podem ser compostos da fórmula geral III



em que Hal, R e R" são cada um como definidos acima e R^{IV} é independentemente R ou Hal.

Os (halo-organil)halossilanos usados podem ser de preferência (cloroorganil)clorossilanos.

- 5 O (halo-organil)halossilano pode ser um (halo-organil)halossilano da fórmula geral III ou uma mistura de (halo-organil)clorossilanos da fórmula geral III.

- 10 A quantidade de halogeneto de silício hidrolisável em misturas de (halo-organil)alquioxissilano e (halo-organil)halossilano, que pode ser determinada pelo método de análise especificado, pode estar entre 2 e 800 000 mg/kg, de preferência entre 2 e 50 000 mg/kg, mais preferivelmente entre 5 e 10 000 mg/kg, ainda mais preferivelmente entre 10 e 500 mg/kg.

- 15 A quantidade de halogeneto hidrolisável nas misturas de (halo-organil)alcoxissilano e (halo-organil)halossilano usadas é determinada pelo seguinte método: não mais de 20 g da amostra são misturados em um béquer de 150 ml com 80 ml de etanol e 10 ml de ácido acético. O teor de halogeneto é titulado potenciograficamente com solução de nitrato de prata ($c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$).

- 20 Os aditivos adicionados antes e/ou durante e/ou no final da reação podem ser compostos que, em conjunto com alcoóis, liberam ácidos inorgânicos ou orgânicos.

Os aditivos adicionados antes e/ou durante e/ou no final da reação podem ser compostos que, em conjunto com alcoóis, liberam bases inorgânicas ou orgânicas.

- 25 O álcool usado pode ser alcoóis primários, secundários ou terciários tendo 1 a 24, de preferência 1 a 6 e mais preferivelmente 1 a 4 átomos de carbono.

- 30 Os alcoóis usados podem ser alquila éteres da fórmula $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{V}}_2)_{y'}-\text{O}-\text{Alk}$ em que y' é como definido acima, ou alquila poliéteres da fórmula $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{V}}_2\text{O})_y-\text{Alk}$ ou $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{V}}_2-\text{CR}^{\text{V}}_2-\text{O})_y-\text{Alk}$ em que y é como definido acima, R^V é independentemente H ou um grupo alquila, de preferência um grupo CH₃, e Alk é como definido acima.

Os alcoóis primários, secundários ou terciários usados podem ser metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, i-butanol, n-butanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol ou octadecanol. Os alquila poliéteres usados podem ser $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{C}_b\text{H}_{2b+1}$, em que a é 2 a 20, de preferência 2-10, mais preferivelmente 2-8, ainda mais preferivelmente 3-6, e $b = 1-30$, de preferência 2-20, mais preferivelmente 6-18, ainda mais preferivelmente 10-18.

O álcool usado pode ser de preferência etanol.

Alcoóis primários podem ser

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_6\text{H}_{13}$,
 10 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_6\text{H}_{13}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_6\text{H}_{13}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,
 15 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$,
 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$,
 20 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ou $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.

A quantidade de álcool pode ser pelo menos 0,1% em volume, de preferência 10 a 500% em volume, mais preferivelmente 15 a 300% em volume e ainda mais preferivelmente 50 a 200% em volume dos componentes do tipo silano usados.

25 A quantidade de álcool pode ser pelo menos 0,1% em peso, de preferência 10 a 500% em peso, mais preferivelmente 15 a 200% em peso, ainda mais preferivelmente 25 a 100% em peso e excepcionalmente de preferência 25 a 50% em peso dos (halo-organil)alcoxissilanos da fórmula II usados.

30 Os alcoóis usados podem ser misturas de alcoóis.

O álcool usado pode compreender água.

O álcool pode ser obtido de uma mistura álcool-água por destila-

ção com um azeótropo.

O álcool usado pode conter 1-80% em peso, de preferência 5-60% em peso, mais preferivelmente 7-40% em peso, ainda mais preferivelmente 8-30% em peso e excepcionalmente de preferência 10-20% em peso de água.

O álcool pode conter menos de 50% em peso, de preferência menos de 40% em peso, mais preferivelmente menos de 30% em peso e especialmente de preferência menos de 20% em peso de água.

A reação pode ser efetuada a temperaturas entre 0 e 180°C, de preferência entre 30 e 150°C, mais preferivelmente entre 50 e 100°C.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado em um recipiente aberto ou fechado.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado de tal maneira que o gás que se forma não consegue escapar da câmara reacional.

A reação pode ser de preferência realizada em um recipiente fechado.

O recipiente fechado pode ser de preferência um vaso reacional conhecido na indústria, que permite trabalhar a pressões de até 2 MPa (20 bar) e temperaturas de até 200°C.

O recipiente fechado pode ser mais preferivelmente um vaso reacional conhecido na indústria, que permite trabalhar a pressões de até 0,6 MPa (6 bar) e temperaturas de até 150°C.

O recipiente fechado pode possuir um circuito de aquecimento/resfriamento.

A reação e o tratamento podem de preferência ser efetuados em vasos reacionais ou autoclaves resistentes à corrosão, por exemplo feitos de vidro, Teflon, materiais plásticos, aço esmaltado ou revestido, aço inoxidável, Hastelloy ou tântalo.

A reação na preparação de organossilanos da fórmula geral I pode ser realizada a uma pressão elevada de 0,01 MPa a 2 MPa (0,1 bar a 20 bar), de preferência de 0,01 MPa a 1,5 MPa (0,1 bar a 15 bar), mais pre-

ferivelmente de 0,05 MPa a 1 MPa (0,5 bar a 10 bar) e ainda mais preferivelmente de 0,5 bar a 0,6 MPa (6 bar).

A pressão no vaso reacional pode depender da altura de enchimento no vaso reacional. Níveis altos de enchimento podem manter a pressão no vaso reacional durante a reação a $< 0,6$ MPa (6 bar), de preferência $< 0,5$ MPa (5 bar), mais preferivelmente $< 0,4$ MPa (4 bar).

A reação pode ser de preferência realizada com exclusão de ar.

Compostos da fórmula geral I podem ser de preferência preparados em um álcool em um recipiente fechado na presença de H_2S .

Compostos da fórmula geral I podem ser de preferência preparados em um álcool em um recipiente fechado e à pressão elevada na presença de H_2S .

O tratamento das suspensões de produto bruto pode incluir uma filtração e remoção dos constituintes sólidos.

O tratamento da suspensão de produto bruto pode incluir uma destilação e remoção dos constituintes voláteis.

O tratamento da suspensão de produto bruto pode incluir primeiro uma destilação e em seguida uma filtração.

O tratamento da suspensão de produto bruto pode incluir primeiro uma filtração e em seguida uma destilação.

O tratamento da suspensão de produto bruto pode incluir primeiro uma filtração, em seguida uma destilação e em seguida uma outra filtração.

O tratamento da suspensão de produto bruto pode incluir primeiro uma destilação, em seguida uma filtração e em seguida um outro tratamento à temperatura elevada e à pressão reduzida.

Para tratar a suspensão de produto bruto, a mistura álcool/água pode ser removida e o produto da fórmula geral I formado pode ser então removido dos sólidos.

Para tratar a suspensão de produto bruto, os sólidos podem ser removidos e em seguida uma mistura álcool/água pode ser removida do produto da fórmula geral I formado. A mistura álcool/água pode ser removida

do produto da fórmula geral I formado por destilação ou separação de fases.

Para tratar a suspensão de produto bruto, a mistura álcool/água pode ser removida, e a suspensão de produto bruto remanescente compreendendo o composto de organossilício da fórmula geral (I) e halogeneto de metal alcalino pode ser misturada com água e as fases que se formam podem ser separadas.

A suspensão de produto bruto contendo sal presente depois da reação pode ser tratada à pressão normal ou à pressão reduzida, de preferência a uma pressão reduzida entre (1 e 600 mbar), mais preferivelmente entre (5 e 250 mbar), ainda mais preferivelmente entre (10 e 100 mbar).

Durante o tratamento dos produtos brutos, o álcool aquoso pode ser removido à pressão reduzida e à temperatura elevada.

Durante o tratamento dos produtos brutos, o álcool aquoso pode ser removido à pressão reduzida e à temperatura elevada para que, durante a primeira hora da destilação, 0,1 a 75% em peso, de preferência 5 a 60% em peso, mais preferivelmente 5 a 50% em peso e ainda mais preferivelmente 10 a 40% em peso do álcool aquoso sejam removidos.

Durante o tratamento dos produtos brutos, o álcool aquoso pode ser removido à pressão reduzida e à temperatura elevada para que, durante a segunda hora da destilação, 5 a 70% em peso, de preferência 10 a 60% em peso, mais preferivelmente 15 a 50% em peso e ainda mais preferivelmente 20 a 45% em peso do álcool aquoso sejam removidos.

É possível acrescentar e usar substâncias carreadoras de água (agentes de azeotropia) conhecidas pelos versados na técnica.

Para a remoção do álcool, agentes de azeotropia e água, é possível usar auxiliares e aparelhos conhecidos pelos especialistas na técnica.

A mistura álcool/água pode conter etanol.

Pode ser preferível usar evaporadores de tubo vertical, evaporadores de tubo horizontal, evaporadores de circulação, evaporadores de tubo inclinado, evaporadores de película em queda, evaporadores de placa, evaporadores de tubo de fole, evaporadores giratórios, evaporadores centrífugos, evaporadores de parafuso, evaporadores de camada fina e extratores

de película fina para a remoção do álcool, do agente de azeotropia e da água.

A suspensão de produto contendo sal presente depois da reação pode ser tratada a temperaturas entre 0 e 200°C, de preferência entre 5 e 100°C, mais preferivelmente entre 10 e 70°C, ainda mais preferivelmente entre 20 e 60°C.

A suspensão de produto bruto formada pode compreender halogenetos de metal alcalino, por exemplo NaCl, carbonatos ácidos de metal alcalino, por exemplo NaHCO₃, e organossilanos da fórmula geral I.

O álcool pode ser removido da suspensão de produto bruto, e a mistura remanescente compreendendo o composto ou compostos da fórmula geral I e halogeneto de metal alcalino pode ser misturada com água e as fases que se formam podem ser separadas. A suspensão formada compreende halogenetos de metal alcalino, por exemplo NaCl, carbonatos ácidos de metal alcalino, por exemplo NaHCO₃, e compostos da fórmula geral I.

O produto pode ser separado da fase aquosa contendo sal por separação de fases depois da reação. Depois da separação de fases, o produto pode ser removido da fase aquosa contendo sal. Depois da remoção fase contendo sal, o produto pode ser secado.

O álcool pode ser removido da suspensão de produto bruto, a mistura compreendendo os compostos da fórmula geral I e halogeneto de metal alcalino pode ser misturada com água, e as fases que se formam podem ser separadas.

Água adicional pode ser acrescentada a uma mistura de produto e sólido, com ou sem álcool e/ou água.

Durante o tratamento, água pode ser adicionada em uma quantidade de 1 a 500% em peso, de preferência 1 a 300% em peso, mais preferivelmente 5 a 150% em peso, ainda mais preferivelmente 5 a 75% em peso, com base no composto ou compostos da fórmula I.

No tratamento, a água adicionada pode ser água desionizada. No tratamento, a água adicionada pode conter um tampão, por exemplo carbonato ácido de sódio e/ou carbonato de sódio. O teor de tampão da água

pode ser de 1% em peso a 20% em peso, de preferência 2% em peso a 10% em peso, mais preferivelmente 2% em peso a 5% em peso.

A água adicionada pode ter um pH entre 3 e 11, de preferência entre 4 e 10, mais preferivelmente entre 5 e 9,5, ainda mais preferivelmente entre 7 e 9,5.

O pH da água adicionada pode ser ajustado por meio de um tampão.

O rendimento de produto bruto do processo de acordo com a invenção pode ser maior que 70%, de preferência maior que 80%, mais preferivelmente maior que 85%, ainda mais preferivelmente maior que 90%, com base no rendimento teórica em relação à quantidade de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II usada.

O rendimento de produto bruto pode ser a soma determinada gravimetricamente de todos os compostos líquidos isolados depois de o álcool, a água e os sólidos terem sido removidos.

A quantidade de H_2S liberado durante a reação pode ser determinada depois ou até mesmo durante a reação. Para a determinação quantitativa, o H_2S pode ser passado, por exemplo, através de uma solução de sulfato de cobre ou acetato de chumbo, e o sólido precipitado pode ser determinado gravimetricamente.

A quantidade de H_2S pode ser, no final da reação, com base na quantidade de carbonato de metal alcalino usada, menor que 50% em mol, de preferência menor que 30% em mol, mais preferivelmente menor que 20% em mol, ainda mais preferivelmente menor que 10% em mol.

A quantidade de H_2S pode ser, no final da reação, com base na quantidade de sulfeto ácido de metal alcalino usada, menor que 50% em mol, de preferência menor que 30% em mol, mais preferivelmente menor que 20% em mol, ainda mais preferivelmente menor que 10% em mol.

A quantidade de H_2S pode ser, no final da reação, com base na quantidade molar de organossilano da fórmula II usada, menor que 50% em mol, de preferência menor que 30% em mol, mais preferivelmente menor que 20% em mol, ainda mais preferivelmente menor que 10% em mol.

Uma minimização da quantidade de H_2S liberado no curso da reação pode ser vantajosa.

A mistura de (halo-organil)alquioxissilano e aditivos apropriados usados pode, dependendo do aparelho usado e dos efeitos desejados, alguns dos quais podem ser influenciados de forma independente, por exemplo, seletividade da reação, duração da reação, rendimento do reator, reação do (halo-organil)alquioxissilano e reagente sulfurizante um com o outro, valor de m, reação do sulfeto ácido de metal alcalino e enxofre, o material do reator ou a sequência do processo, ser preparada até mesmo antes da adição dos reagentes sulfurizantes.

A mistura de sulfeto ácido de metal alcalino, enxofre, carbonato de metal alcalino e aditivos usada pode, dependendo do aparelho usado e dos efeitos desejados, alguns dos quais podem ser influenciados de forma independente, ser preparada até mesmo antes da adição do (halo-organil)alcoxissilano.

O (halo-organil)alcoxissilano e os aditivos podem ser misturados em qualquer sequência, de qualquer maneira, a qualquer temperatura e duração, e só então o álcool e o sulfeto ácido de metal alcalino, o enxofre e o carbonato de metal alcalino são adicionados juntos ou sucessivamente.

Os aditivos, o sulfeto ácido de metal alcalino, o enxofre e o carbonato de metal alcalino e o álcool podem ser misturados em qualquer sequência, de qualquer maneira, a qualquer temperatura e duração, e só então o (halo-organil)alcoxissilano é adicionado.

O (halo-organil)alcoxissilano, o sulfeto ácido de metal alcalino, o enxofre e o carbonato de metal alcalino e o álcool podem ser misturados em qualquer sequência, de qualquer maneira, a qualquer temperatura e duração, e só então os aditivos são adicionados.

O (halo-organil)alcoxissilano, o sulfeto ácido de metal alcalino, o enxofre e o carbonato de metal alcalino e os aditivos podem ser misturados em qualquer sequência, de qualquer maneira, a qualquer temperatura e duração, e só então o álcool é adicionado.

O sulfeto ácido de metal alcalino, o enxofre e o carbonato de

metal alcalino e os aditivos podem ser misturados em qualquer sequência, de qualquer maneira, a qualquer temperatura e duração, e só então o álcool e o (halo-organil)alcoxissilano são adicionados juntos ou sucessivamente.

5 Sulfetos ácidos de metais alcalinos aquosos podem ser independentemente adicionados à mistura reacional antes e/ou durante a reação.

Os sulfetos ácidos de metais alcalinos aquosos podem ser independentemente misturados com enxofre ou H_2S e ser adicionados à mistura reacional antes, durante ou no final da reação.

10 A quantidade de subprodutos pode ser inferior a 40% em peso, de preferência inferior a 30% em peso, mais preferivelmente inferior a 20% em peso e ainda mais preferivelmente inferior a 15% em peso, com base na quantidade de organossilano da fórmula I.

Um dos subprodutos pode ser mercaptoorganil)alcoxissilano.

15 O teor de (mercaptoorganil)alcoxissilano pode ser inferior a 10% em peso, de preferência inferior a 4% em peso, mais preferivelmente inferior a 2% em peso e ainda mais preferivelmente inferior a 1,5% em peso, no produto final.

20 A quantidade de (mercaptoorganil)alcoxissilano pode ser determinada por 1H RMN, ^{29}Si RMN, ^{13}C RMN ou cromatografia gasosa.

A determinação da quantidade de (mercaptoorganil)alcoxissilano por cromatografia gasosa com dodecano como o padrão interno é preferida.

25 A quantidade residual do reagente (halo-organil)alcoxissilano pode, através de escolha das condições reacionais (por exemplo tempo e temperatura de reação), ser inferior a 15% em peso, de preferência inferior a 10% em peso, mais preferivelmente inferior a 5% em peso e ainda mais preferivelmente inferior a 3% em peso.

30 A quantidade residual do reagente (halo-organil)alcoxissilano pode ser de 0,5 a 5% em peso, de preferência 1 a 4% em peso, mais preferivelmente 1 a 3% em peso e ainda mais preferivelmente 1 a 2% em peso.

A quantidade residual do reagente (halo-organil)alcoxissilano pode ser determinada por 1H -RMN, ^{29}Si -RMN, ^{13}C -RMN ou cromatografia

gasosa.

A determinação da quantidade residual do reagente por cromatografia gasosa com dodecano como o padrão interno é preferida.

- 5 A quantidade residual de reagente pode ser medida por cromatografia gasosa com base no "Standard test Method for Silanes Used in Rubber Formulations (Bis-(triethoxysilylpropyl)sulfanes): Characterization by Gas Chromatography (GC), D 6843 – 02".

- 10 Vantagens do processo de acordo com a invenção são a alta conversão acoplada à boa seletividade, falta de uso de hidrato de sulfeto de metal alcalino sólido e o pequena influência da quantidade de hidróxido de metal alcalino.

Exemplos:

Análise por GC:

- 15 A análise por GC dos produtos brutos isolados é realizada em um cromatógrafo a gás (FID) com dodecano como o padrão interno.

As análises por cromatografia gasosa dos exemplos são realizadas da maneira descrita em "Standard test Method for Silanes Used in Rubber Formulations (Bis-(triethoxysilylpropyl)sulfanes): Characterization by Gas Chromatography (GC), D 6843 – 02".

- 20 Análise por HPLC:

O método de análise por HPLC está descrito em "Luginsland, H.D., Reactivity of the Sulfur Functions of the Disulfane Silane TESP and Tetrasulfane Silane TESPT, ensaio apresentado no ACS Meeting, Abril 1999, Chicago".

- 25 O comprimento médio da cadeia de enxofre é calculado da seguinte maneira:

$$m = \frac{\sum_{i=2}^{10} i \cdot A_i \cdot R_i / M_i}{\sum_{i=2}^{10} A_i \cdot R_i / M_i}$$

m = comprimento médio da cadeia de enxofre

i = número de átomos de enxofre no componente silano

M_i = massa molar do componente silano com i átomos de enxofre

A_i = área do sinal do componente silano com i átomos de enxofre

R_i = fator de resposta do componente silano contendo enxofre com i átomos de enxofre

- Se os organossilanos da fórmula I contiverem compostos com
- 5 S_1 , o comprimento médio da cadeia de enxofre é corrigido levando em consideração os pesos moleculares.

^{29}Si RMN:

- Os espectros de Si são registrados em espectrômetro Bruker
- Avance 500 RMN com uma frequência de medição para Si de 99,35 MHz (H
- 10 RMN 500,13 MHz). Os espectros são medidos internamente em relação ao tetrametilsilano (TMS = 0 ppm). As amostras são analisada como uma solução a aproximadamente 30% em CDCl_3 com adição de acetilacetato de cromo (solução aproximadamente 0,05 a 0,1 molar) como acelerante de relaxamento. A sequência de pulso usada é uma sequência com acesso invertido com desacoplamento de prótons somente durante o tempo de aquisição
- 15 e uma demora de relaxamento de 5 s.

Exemplo 1:

- Em um reator resistente à pressão,
- 50 kg de hidrato de NaSH da ICS-Chemie Wolfen com uma pu-
- 20 reza de $69 \pm 1\%$ em peso (no sólido), um teor de NaOH de 0,67% em peso (em solução) e um teor de água de 25% em peso,
- 74,8 kg de Na_2CO_3 da Solvay com uma distribuição de partículas (média) por difração a laser de 384 μm ,
- 20 kg pó de enxofre (enxofre moído) da CS Additive com uma
- 25 distribuição de partículas (média) por difração a laser de 17 μm ,
- 193 kg de etanol e 34 kg de água são misturados.
- 269 kg de (3-cloropropil)triethoxissilano da Evonik-Degussa GmbH (22 ppm de cloreto hidrolisável) são introduzidos no reator a 55°C em 30 minutos de tal maneira que o gás que se forma não pode escapar. Subsequentemente, a mistura reacional é aquecida no reator fechado a 70-80°C
- 30 por 80 minutos e a 70°C por 130 minutos. Depois da reação, o solvente é removido à pressão reduzida e à temperatura elevada. Na primeira hora

11% e na segunda hora 21% da quantidade total da mistura de solventes isolada são removidos à pressão reduzida. Os sais são removidos com uma centrífuga. 242 kg de produto líquido e límpido são isolados.

Composição:

Comprimento médio m da cadeia de S (HPLC)	2,17
(3-cloropropil)trietoxissilano (GC)	1,9% em peso
(3-mercaptopropil)trietoxissilano (GC)	1,2% em peso
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	83,4%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₃ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	15,4%

5 Exemplo 2:

Em um reator resistente à pressão, 85,6 g de solução de NaSH da Akzo Nobel com um teor de NaSH de 45,5% em peso,

75 g de Na₂CO₃ da Merck com uma distribuição de tamanhos de partícula (média) por difração a laser de 360 µm,

10 57,1 g de pelotas de enxofre da Kemmax com uma distribuição de tamanhos de partícula (média) de >1 mm,

153 g de etanol e 17 g de água são misturados.

330 g de (3-cloropropil)trietoxissilano da Evonik-Degussa GmbH (102 ppm de cloreto hidrolisável) são introduzidos no reator a 65-75°C em
 15 60 minutos de tal maneira que o gás que se forma não pode escapar. Subsequentemente, a mistura reacional é aquecida a 75°C no reator fechado por 150 minutos. Depois da reação, o solvente é removido à pressão reduzida a 105°C em 3 horas. Depois de terminada a remoção do solvente, o sal é removido por filtração. 212,4 g de produto líquido e límpido são isolados.
 20 Lavagem do sal com solvente e subsequente tratamento permite que sejam isolados mais 86,3 g de produto.

Composição do Produto Isolado:

Comprimento médio m da cadeia de S (HPLC; S2-S10)	3,73
(3-cloropropil)trietoxissilano (GC)	<0,5% em peso
(3-mercaptopropil)trietoxissilano (GC)	0,75% em peso
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	18,9%

(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₃ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	28,7%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₄ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	23,4%

Exemplo 3:

Em um reator resistente à pressão, 96 g de solução de NaSH da Akzo Nobel com um teor de NaSH de 45,5% em peso,

75 g de Na₂CO₃ da Merck com uma distribuição de tamanhos de partícula (média) por difração a laser de 360 µm,

29,1 g de pelotas de enxofre da Kemmax com uma distribuição de tamanhos de partícula (média) de >1 mm,

150 g de etanol e 20 g de água são misturados.

300 g de (3-cloropropil)triethoxissilano da Evonik-Degussa GmbH (102 ppm de cloreto hidrolisável) são introduzidos no reator a 65-75°C em 60 minutos de tal maneira que o gás que se forma não pode escapar. Subsequentemente, a mistura reacional é aquecida no reator fechado a 75°C por 180 minutos. Depois da reação, o solvente é removido à pressão reduzida a 105°C em 3 horas, durante o que a pressão foi a pressão padrão por 60 minutos, 860 mbar por 60 minutos e 80 mbar por 60 minutos. Depois de terminada a remoção do solvente, o sal é removido por filtração. Incluindo a lavagem do sal com 3 × 200 ml de solvente mais destilação do mesmo, um total de 300,1 g de produto líquido e límpido foi isolado.

Composição do Produto Isolado:

Comprimento médio m da cadeia de S (HPLC; S2-S10)	2,44
(3-cloropropil)triethoxissilano (GC)	0,6% em peso
(3-mercaptopropil)triethoxissilano (GC)	0,76% em peso
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	62,8%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₃ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	29,5%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₄ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	6,5%

20 Exemplo 4:

Em um reator resistente à pressão, 55 g de NaSH da ICS com um teor de NaSH de 71% em peso,

75 g de Na₂CO₃ da Merck,

21,9 g pó de enxofre (enxofre moído) com uma distribuição de

tamanhos de partícula (média) de 41 µm por difração a laser,

128 g de etanol e 32 g de água são misturados.

- 300 g de (3-cloropropil)triethoxissilano da Evonik-Degussa GmbH (42 ppm de cloreto hidrolisável) são introduzidos no reator a 70°C em 7 minutos de tal maneira que o gás que se forma não pode escapar. Subsequentemente, a mistura reacional é aquecida no reator fechado a 80°C por 145 minutos.

- Em seguida, a pressão interna é aumentada para 2,5 bar a 50°C com CO₂ gasoso (Aldrich) e a suspensão é agitada por 10 minutos sob pressão.

A pressão elevada é então liberada e a suspensão é filtrada. 30 g de água são adicionados ao filtrado, a mistura é agitada por mais 15 minutos e em seguida as duas fases líquidas são separadas uma da outra.

- A fase orgânica é liberada de resíduos do solvente a 95°C para isolar 190,9 g de produto líquido e límpido. Foi possível recuperar mais 70 g de produto do sal por lavagem com 200 g de solvente. As perdas por manipulação e os resíduos de produto no sal neste experiência estão estimados em aproximadamente 25 g.

Composição do Produto Isolado:

Comprimento médio m da cadeia de S (HPLC; S2-S10)	2,24
(3-cloropropil)triethoxissilano (GC)	2% em peso
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	77,1%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₃ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	20,5%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₄ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	2,3%

20 Exemplo 5:

Em um reator resistente à pressão, 85,6 g de solução aquosa de NaSH da Akzo Nobel com um teor de NaSH de 45,5% em peso,

75 g de Na₂CO₃ da BASF,

- 57,1 g de pelotas de enxofre da Kemmax com uma distribuição de tamanhos de partícula (média) de >1 mm,

146,2 g de etanol e 23,8 g de água são misturados.

330 g de (3-cloropropil)triethoxissilano da Evonik-Degussa GmbH

(102 ppm de cloreto hidrolisável) são introduzidos no reator a 65-75°C em 60 minutos de tal maneira que o gás que se forma não pode escapar. Subsequentemente, a mistura reacional no reator fechado é aquecida a 75°C por 150 minutos.

- 5 A pressão elevada é então liberada e a suspensão é filtrada. As duas fases líquidas obtidas são separadas uma da outra. O sal é lavado com 170 g de etanol (teor de água 15%) e o filtrado é então combinado com a fase orgânica líquida.

- 10 As fases orgânicas combinadas são liberadas dos resíduos de solvente a 40°C/20 mbar para isolar 335,8 g de produto líquido.

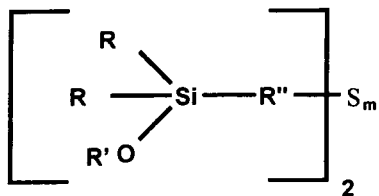
Foi possível isolar mais produto do sal por extração.

Composição do Produto Isolado:

Comprimento médio m da cadeia de S (HPLC; S2-S10)	3,62
(3-cloropropil)triétoxissilano (GC)	0,7% em peso
(3-mercaptopropil)triétoxissilano (GC)	0,8% em peso
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₂ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	17,8%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₃ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	20,5%
(EtO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S ₄ -(CH ₂) ₃ -Si(OEt) ₃ (HPLC; S2-S10)	2,3%

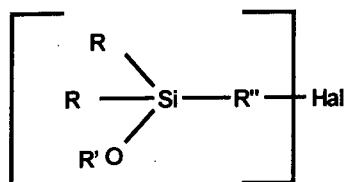
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar organossilanos da fórmula geral I



em que

- R é igual ou diferente e é um grupo C₁-C₈-alquil, C₁-C₈-alquenil, C₁-C₈-arila ou C₁-C₈-aralquila ou um grupo OR',
- R' é igual ou diferente e é um grupo C₁-C₂₄ alquila ou alquenila monovalente ramificado ou não ramificado, um grupo aril, um grupo aralquil, hidrogênio, um grupo alquila éter -(CR^{III})_y-O-Alk, onde y' = 1-20, ou um grupo alquila poliéter -(CR^{III}₂O)_y-Alk ou -(CR^{III}₂-CR^{III}₂-O)_y-Alk,
- em que y = 2-20, R^{III} é independentemente H ou um grupo alquila e Alk é um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto monovalente alifático, aromático ou alifático/aromático misto, ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado,
- R'' é um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto divalente alifático, aromático ou alifático/aromático misto, ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado,
- que é opcionalmente substituído com F, Cl, Br, I, HS, NH₂ ou NHR',
- m é um comprimento médio de cadeia de enxofre de 1,5 a 4,5,
- por reação de (haloorganil)alcoxissilano da fórmula II



- em que cada um de R, R' e R'' são como definidos acima e Hal é cloro, bromo, flúor ou iodo,
- com sulfeto ácido de metal alcalino aquoso, enxofre e carbonato de metal alcalino em álcool, caracterizado pelo fato de a razão molar (haloorganil)alcoxissilano da fórmula II para sulfeto ácido de metal alcalino estar entre 1:0,4 e 1:0,75, e a razão molar de sulfeto ácido de metal alcalino para car-

bonato de metal alcalino estar entre 1:0,5 e 1:1,5.

2. Processo para preparar organossilanos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de aditivos serem adicionados antes, durante ou depois da reação.

5 3. Processo para preparar organossilanos de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de os aditivos serem solventes não-alcoólicos ou aditivos polares, próticos, apróticos, básicos ou ácidos.

4. Processo para preparar organossilanos de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de uma mistura de álcool/água ser
10 removida da suspensão de produto bruto e o produto da fórmula geral I formado ser então removido dos sólidos.

5. Processo para preparar organossilanos de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de os sólidos serem removidos da suspensão de produto bruto e em seguida uma mistura de álcool/água ser
15 removida do produto da fórmula geral I formado.

6. Processo para preparar organossilanos de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de uma mistura de álcool/água ser removida do produto da fórmula geral I formado por destilação.

7. Processo para preparar organossilanos de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de uma mistura de álcool/água ser removida do produto da fórmula geral I formado por separação de fases.
20

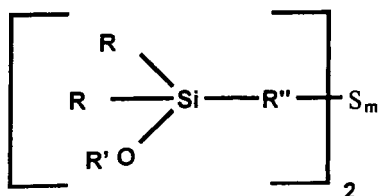
8. Processo para preparar organossilanos de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de uma mistura de álcool/água ser removida da suspensão de produto bruto, e a suspensão de produto bruto remanescente compreendendo o composto de organossilício da fórmula geral (I) e halogeneto de metal alcalino ser misturada com água e as fases que se formam serem separadas.
25

RESUMO

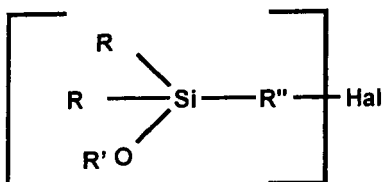
Patente de Invenção: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ORGANOSSILANOS".

A presente invenção refere-se a um processo para preparar or-

5 ganossilanos da fórmula geral I



por reação de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II



com sulfeto ácido de metal alcalino aquoso, enxofre e carbonato de metal alcalino em álcool, em que a razão molar de (halo-organil)alcoxissilano da fórmula II para sulfeto ácido de metal alcalino está entre 1:0,4 e 1:0,75, e a

10 razão molar de sulfeto ácido de metal alcalino para carbonato de metal alcalino está entre 1:0,5 e 1:1,5.