

申請日期：90.1.30	案號：90101784
類別：C07H2/28	公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

526203

一、發明名稱	中文	含硫之矽烷偶合劑
	英文	SULFUR-CONTAINING SILANE COUPLING AGENTS
二、發明人	姓名 (中文)	1. 瓊斯 D. 瑞迪 2. 肯尼斯 W. 哈特曼
	姓名 (英文)	1. JAMES D. REEDY 2. KENNETH W. HARTMAN
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州貝爾普瑞市第303B號郵政信箱第二區 2. 美國西維吉尼亞州密德波爾米市都德街306號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商克洛普頓公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CROMPTON CORPORATION
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國康乃迪克州米都伯瑞市班森路199號
	代表人姓名 (中文)	1. 雷蒙 D. 湯普森
	代表人姓名 (英文)	1. RAYMOND D. THOMPSON



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

2000/01/05 09/478, 283

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

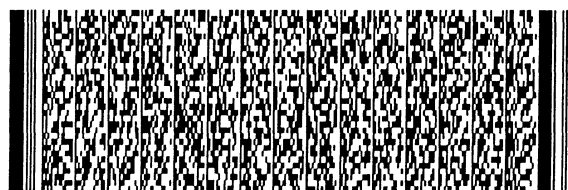
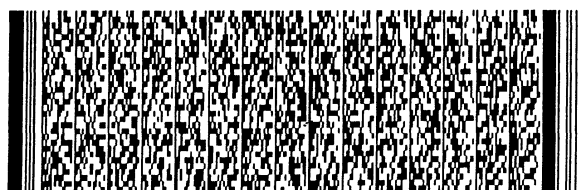
發明背景

含硫之矽烷偶合劑可用以製造具改良性質之橡膠(其包括汽車輪胎)，其步驟通常為以可得到該改良性質之方式使無機填料或纖維與該橡膠基質偶合。已經由一些不很方便之方法(其包括處理大量含氯之副產物)製備迄今已獲得商業成功之含硫矽烷偶合劑。因此，在本技藝中有迫切需要經由不會產生含氯之中間物或副產物之方法以高產率及高效率安全地製備含硫之矽烷偶合劑。

此種含硫之矽烷偶合劑之現行大規模商業，製法主要根據該原料三氯矽烷。使三氯矽烷與烯丙基氯或乙烯基甲苯反應以得到該個別中間物，3-氯丙基三氯矽烷或(三氯甲矽烷基乙基)-甲苯。使前者與醇反應以產生3-氯丙基、三烷氧基矽烷，然後使其與亞硫酸化合物或四硫化鈉反應以產生該所要產物，及4當量氯。使後者(亦即，(三氯甲矽烷基乙基)-甲苯)與一氯化硫反應，並使該硫化三氯矽烷中間物與醇反應以產生該所要產物，及5當量氯。

上述具體實例皆有額外缺點，因為該三氯矽烷與烯丙基氯反應所得之產率大大低於以該限制反應物為主之數量，且同時會產生不想要之副產物。該三氯矽烷與乙烯基甲苯之反應很容易使該乙烯基甲苯產生聚合反應，並使其後產生(三氯甲矽烷基乙基)甲苯之效率降低，而且會形成一種聚合副產物。

有需要一種可經由直接反應，簡單並有效製備某些已知且新穎矽烷偶合劑，並不會產生含氯副產物之方法。更明



五、發明說明 (2)

確地說，有需要一種可製備含硫之偶合劑之方法，且其不必從三氯矽烷開始反應，且不會產生含氯之中間物或副產物。

發明簡述

本發明提供一種製備含硫之矽烷偶合劑(其有一些為新穎組合物)之方法，其包括在一種酸觸媒存在下，且視需要在氫及一種還原觸媒存在下，使烷氧基矽烷縮醛與非離子，無氯硫化劑(其包括(但不限於)硫醇，二-與更高硫醇，硫化氫，及硫)反應。經由以下通用反應說明本方法：

觸媒

烷氧基矽烷縮醛+硫化劑----->含硫之矽烷偶合劑

發明詳述

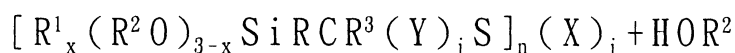
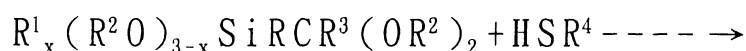
本發明一項目的為提供一種經由無氯之中間物與硫化劑反應以合成可作為偶合劑之含硫矽烷化合物之改良方法。本發明另一項目的為提供可作為偶合劑之新穎含硫矽烷化合物。本發明另一項目的為提供一種以高產率製備含硫矽烷化合物之中間物之方法。本發明又另一項目的為提供一種經由無氯反應製備含硫矽烷化合物之方法，其可以在不會產生不想要之氯或聚合中間物或副產物之情況下製造矽烷。

發現可以使該烷氧基矽烷縮醛之縮醛基團與硫化劑反應，且不會於該烷氧基矽烷基團處引起重大不良反應。更特定言之，本發明該方法主要根據以下反應：



五、發明說明 (3)

觸媒

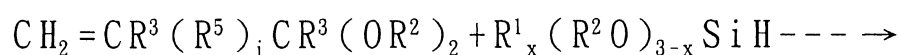


其中R為含2至12個碳原子之飽和或不飽和直鏈，分支鏈或環狀二價烴基，其視需要含二價-O-或-S-鏈結；R¹為含1至4個碳原子之烷基，含6至12個碳原子之芳基，或含7至13個碳原子之芳烷基或烷芳基；各R²可以是R¹，或這2個R²基團可併用形成一個R基團以形成一種環；R³為氫原子或R¹；R⁴為R³，-RSH，或-RSiR¹_x(OR²)_{3-x}；x為0，1，或2之整數，j=0或1，n為1至4之整數；當n=1時，j=1，當n>1時，j=0，x為R⁴，且Y為-SR⁴或-OR²，或當n=1時，X與Y併用為-SR-，其可形成該碳原子具有R³之1，3-二硫環烷烴，或當n=1時，X與Y皆為氫原子，且R⁴為氫原子。因此經由本發明方法提供之該含硫矽烷耦合劑可以是單體或寡聚物，且可含有不止一個分子物種。其中R，R¹，R²，R³，或R⁴不止一個基團存在於分子中，該基團R，R¹，R²，R³，及R⁴可相同或不同。

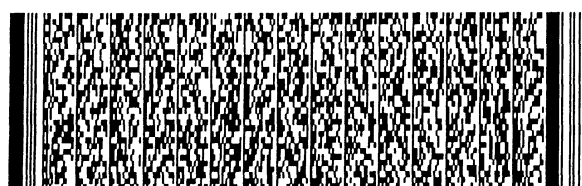
該烷氧基矽烷縮醛原料在本技藝中皆已熟知。其正規製法為在一種觸媒存在下，使不飽和縮醛，

CH₂=CR³R⁵CR³(OR²)₂，與氫烷氧基矽烷，R¹_x(R²O)_{3-x}SiH進行矽氫化反應，

觸媒



R¹_x(R²O)_{3-x}SiR³CR³(OR²)₂ 其中j，R，R¹，R²，及R³如上述定

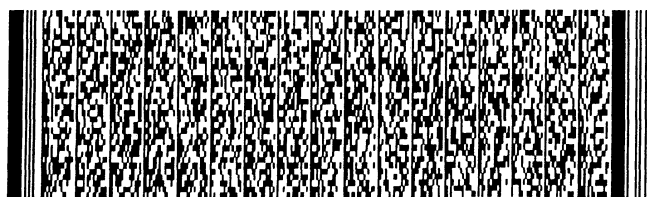
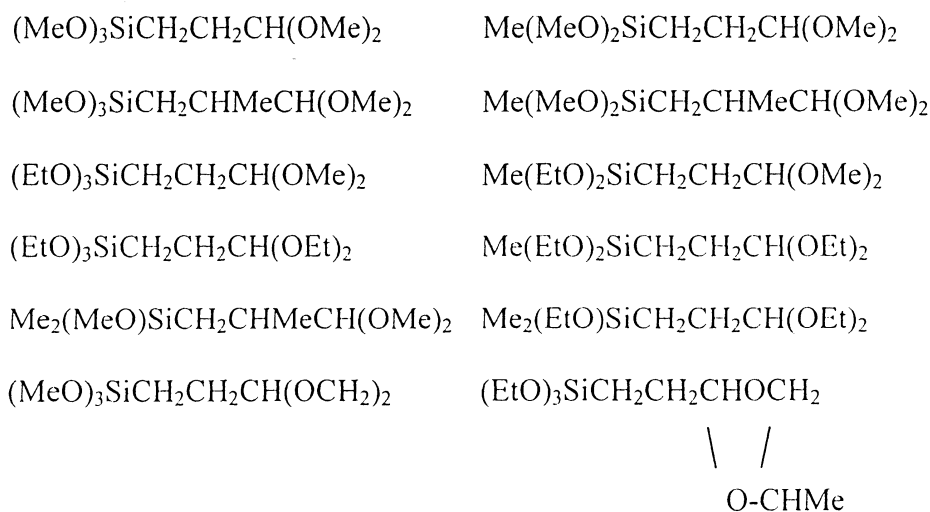


五、發明說明 (4)

義； R^5 為含1至10個碳原子之二價飽和或不飽和直鏈，分支鏈，或環狀烴基，其視需要含-O-或-S-鏈結；一旦矽氫化反應時，該 $CH_2=CR^3R^5$ -基團一旦產生矽氫化反應時可形成該二價R基團。

該不飽和縮醛如同使用以進行矽氫化反應之該氫烷氧基矽烷及該觸媒，皆為商業物件。更特佳之氫烷氧基矽烷為三甲氧基矽烷，其係由矽金屬與甲醇間之直接反應製成。

較佳烷氧基矽烷縮醛原料包括含以下基團之化合物，其中R為含2至4個碳原子之直鏈或分支鏈二價烴基， R^1 為含1至2個碳原子之烷基， R^2 為含1至2個碳原子之烷基，或2個 R^2 基併用可形成R基，且 R^3 為氫原子或含1至2個碳原子之烷基。最佳烷氧基矽烷縮醛之種類包括含以下基團之化合物，其中R為含2個碳原子之直鏈二價烴基，或含3個碳原子之分支鏈二價烴基， R^1 為甲基， R^2 為甲基或乙基，且 R^3 為氫或甲基。因此，具有最佳基團之化合物包括以下：



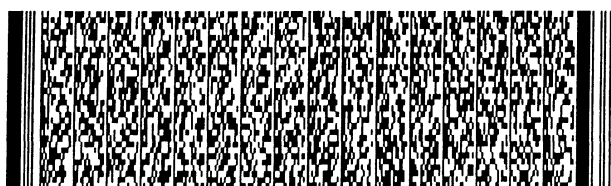
五、發明說明 (5)

較佳硫化劑可取決於該所要產物，且視需要在氫及一種有效還原觸媒存在下，可單獨或組合選自包括硫醇，二-與更高硫醇，硫化氫，及硫。在氫及一種有效還原觸媒存在下，硫可作為硫化氫之來源。二硫醇(其包括1,2-二巰基乙烷，1,2-二巰基丙烷，及1,3-二巰基丙烷)為製備某些含硫之矽烷偶合劑(其係為新穎組合物)之更特佳硫化劑。雖然矽烷與硫化劑之比率並非特別重要，但是較佳在硫化劑稍過量至接近化學計算當量之間。

適合之還原觸媒係為選自包括在硫及其化合物存在下可進行還原反應之含金屬之觸媒。多硫化鈷為適於本發明方法之較佳還原觸媒，其較佳使用量為0.5至5重量%，最佳使用量為1至3重量%。

本發明方法較佳在一種選自親質子(布朗斯特)酸或非親質子(路易斯)酸之酸觸媒存在下進行。前者之實例為對-甲苯磺酸及多種羧酸與無機酸。後者之實例為三氟化硼，鋅鹽(例如，氯化鋅)，及許多其它共價金屬鹵化物(其包括氯化鋁)。亦可以使用呈固體或承載型式之酸，其包括沸石之酸型式，酸性黏土，氟聚合物之磺酸化衍生物，及上述種類任一種沉積在無機載體上之酸。該酸觸媒之選擇及其濃度皆非本發明特別重要的特性。可以以有效濃度使用適於該反應之任何觸媒。酸濃度在該合併反應物之0.05至5重量%範圍內有效，較佳濃度為0.1至1重量%，且最佳濃度為0.1至0.5重量%。

本發明方法係於可進行該反應之溫度及壓力下進行，通



五、發明說明 (6)

常於環境壓力下於有助於移除該醇副產物之高溫下進行。較佳反應溫度在40°至200℃範圍內，且並非特別重要。為了方便起見，可以於常壓下操作該方法，但是亦可以於低壓或超計壓力下操作。若在還原觸媒存在下進行該方法時必需維持氫氣氛，通常需要於超計壓力下進行操作。因此，可以使用一般使用於實驗室，試驗級，或商業級合成化學之設備（其範圍為玻璃器皿至鋼）以進行本發明之方法。

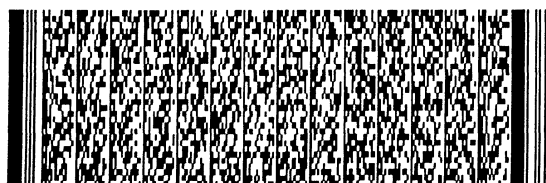
雖然可以在不含任何溶劑之情況下操作本發明方法，但是可以使用各種溶劑，例如，協助導入原料及移除該醇副產物。可使用之溶劑包括芳香烴與脂肪烴，醇，酮及醚。該芳香烴包括二甲苯，甲苯，及苯。該脂肪烴包括戊烷，己烷，庚烷，辛烷，異辛烷，癸烷，環己烷及甲基環己烷。該醇包括甲醇，乙醇，異丙醇，丙醇，丁醇，己醇，辛醇及第三-丁醇。該酮如甲基乙基酮，甲基異丙基酮及環己酮。該醚如四氫呋喃，二噁烷，二氧伍園及乙醇二甲醚。於高壓下需要具低沸點之某些溶劑以進行該反應。

本發明產物之特定實例，可單獨或以組合物型式選自包括：

$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$;

$\text{Me}(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{SH}$; and

$\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{SH}$;



五、發明說明 (7)

(其係為已知重要的組合物)，及包括以下各物之新穎巰基-矽結構：

$[R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRC(R^3)_2S]_cR'Si(OR^2)_{3-x}R^1_x$ ，其中 R' 為 $c+1$ 價
 烴，且 $c=1$ 至 3 ，較佳為 2 ，且至少一個 R^3 較佳為 R^1 ；

$[R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRC(R^3)(OR^2)S]_2R$ ；

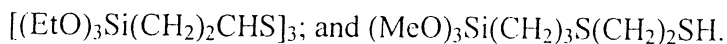
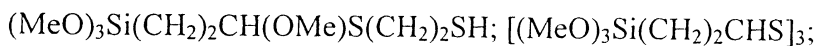
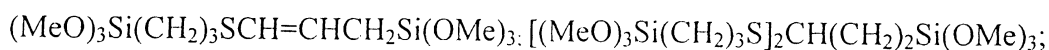
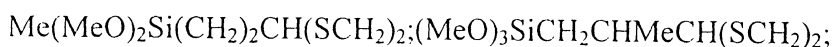
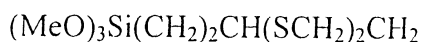
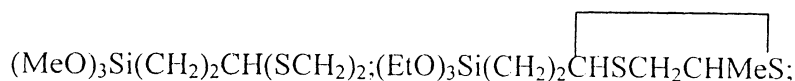
$R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRC(R^3)_2SRSH$ ；

$[R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRCR^3(-)S(-)]_q$ ，其中 $q \geq 2$ ，較佳為 3 ；及

$R^1_x(R^2O)_{3-x}SiR-cyclo(C(R^3)SRS-)$ ；

其中 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R ，及 x 如上述定義。

上述新穎結構之實例如下：



一般而言，經由本發明方法製備之該反應混合物包括主
 題之矽烷及醇之混合物。根據該特定醇，其與該烷氧基矽
 烷之酯基交換作用會發生。可經由蒸餾或真空汽提法移除
 該醇。較佳分離該醇以便其濃度減至小於約 0.5% 。一般而
 言，不需分離該個別矽烷；然而，若需要，可經由層析法

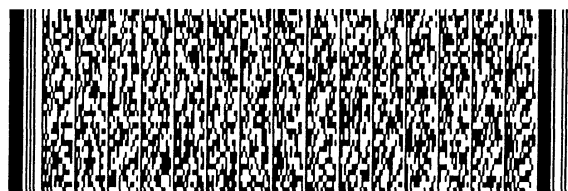
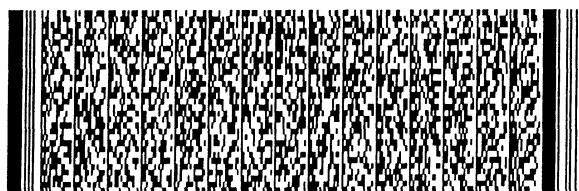


五、發明說明 (8)

或高或超-高-真空蒸餾法完成該分離步驟。

可以在天然及合成橡膠組合物與已知且新穎調配物之摻合物中使用根據本發明製成之產物，其使用量與硫-可硫化，經氧化矽強化輪胎橡膠組合物使用之前述其它矽烷偶合物之使用量相同。適合使用量之實例為每100份橡膠之至少2份(PHR)，且較佳約4至約20 PHR，例如，6至12 PHR。該使用量亦與氧化矽使用量有關，氧化矽與矽烷之重量比在4:1至約40:1範圍內，更佳為約6:1至約10:1範圍內。進行硫化作用所添加之硫與該矽烷中之硫之莫耳比可以在0以上至約100:1或更高之範圍內不等，較佳自2:1至20:1，更佳自5:1至10:1。矽烷之需要量隨其相對硫含量增加而減少。

適合之橡膠組合物實例為硫-可硫化合合成橡膠組合物。適合之橡膠聚合物實例包括溶液苯乙烯-丁二烯橡膠(SSBR)，苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)，天然橡膠(NR)，聚丁二烯(BR)，乙烯-丙烯共聚物及三元共聚物(EP, EPDM)，及丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)。該橡膠組合物較佳由至少一種以二烯為主之彈性體，或橡膠組成。適合之共軛二烯為異戊間二烯及1,3-丁二烯，且適合之乙烯基芳族化合物為苯乙烯及2-甲基苯乙烯。因此，該橡膠為一種硫可固化橡膠。此種以二烯為主之彈性體，或橡膠可選自，例如下述各物當中至少一種：順式-1,4-聚異戊間二烯(天然及/或合成，且較佳為天然橡膠)，乳化聚合反應製成之苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠，有機溶液聚合反應製成之苯乙烯/丁

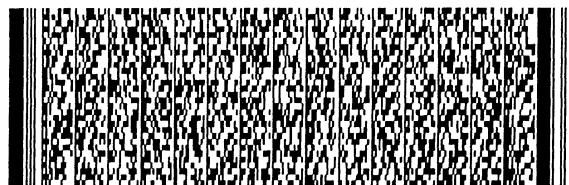
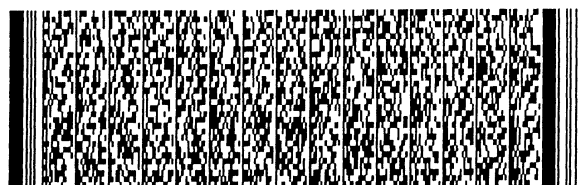


五、發明說明 (9)

二烯橡膠，3,4-聚異戊間二烯橡膠，異戊間二烯/丁二烯橡膠，苯乙烯/異戊間二烯/丁二烯三元共聚物橡膠，順式-1,4-聚丁二烯，中乙烯基聚丁二烯橡膠(35-50%乙烯基)，高乙烯基聚丁二烯橡膠(50-75%乙烯基)，苯乙烯/異戊間二烯共聚物，乳化聚合反應製成之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡膠，及丁二烯/丙烯腈共聚物橡膠。可以使用具有比較習用苯乙烯含量為20至28%結合苯乙烯之乳化聚合反應衍生之苯乙烯/丁二烯(E-SBR)，或，就部分應用而言，可使用具有中至相當高結合苯乙烯含量(亦即30至45%結合苯乙烯含量)之E-SBR。本發明使用之以二烯為主之橡膠亦包括含2至40重量%結合丙烯腈之乳化聚合反應製成之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物。

見美國專利第3,451,458號，第5,110,969號，第5,227,425號及第5,753,732號任一種，例如，可以使用氧化矽作為強化劑，使橡膠化合物經該發明改良。這些專利之揭示文完整併於本文供參考。

除了至少一種合成或天然源之彈性體外，該橡膠組合物可包含一種礦物填料，特別為矽石，其含量可強化呈其硫化態之橡膠。該矽石可以是已知種類，例如在美國專利第4,704,414號，第5,227,425號及第5,753,732號中所描述之種類，且其使用量適於強化輪胎，特別為具有低滾動阻力之輪胎。該矽石之使用量為每百份橡膠之約5至約100份，較佳至少30份矽石。若需要，可以使用較高或較低用量。



五、發明說明 (10)

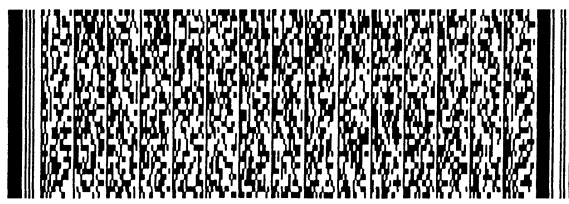
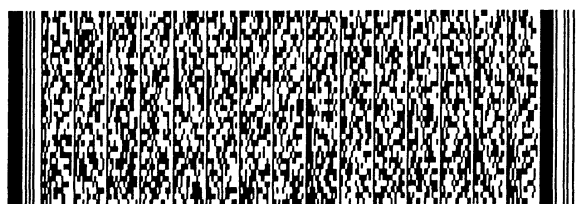
沈澱矽石為較佳填料。如使用氮氣測定，該矽石之特徵為其BET表面積較佳在40至600米²/克範圍內，且更佳在50至300米²/克範圍內。一般而言，該矽石之特徵亦為其酞酸二丁酯(DBP)吸收值在100至350範圍內，且更佳在150至300範圍內。此外，該矽石，以及前述礬土及鋁矽酸鹽可預期具有CTAB表面積在100至200範圍內。該矽石之平均永多孔性比表面積應該在100至300米²/克範圍內。

可以經由該橡膠混合技藝中已知之方法混合該橡膠組合物，例如，混合各種硫-可硫化組份橡膠與各種常用添加物，例如，固化輔助劑，例如，硫；活化劑；阻滯劑與加速劑；加工添加劑，例如，油，樹脂，其包括膠黏樹脂，矽石，增塑劑，填料，色素，脂肪酸，氧化鋅，蠟，抗氧化劑及抗臭氣劑；解膠劑；及強化材料，例如，碳黑。根據該硫可硫化及硫化材料(橡膠)之目的用途，選擇上述添加物，並通常以習用量使用。

橡膠組合物之製法如下：

(A) 在至少一個預備混合步驟中以熱機械方法混合至140℃至200℃，或140℃至190℃，此種混合步驟(群)之總混合時間為2至20分鐘，或4至15分鐘

(i) 100重量份數至少一種選自共軛二烯均聚物與共聚物，及具至少一種共軛二烯及芳族乙烯基化合物之共聚物之硫可硫化橡膠，(ii) 5至100(較佳25至80)phr(每百份橡膠之份數)微粒狀填料，其中該填料較佳含1至85重量%碳黑，(iii) 0.05至20重量份數具至少一個含硫矽烷之填



五、發明說明 (11)

料；

(B) 接著於50℃至130℃溫度下，在最後熱機械混合步驟中，使其與0至5 phr之固化劑混合，其混合時間足以使該橡膠混合，較佳在1至30分鐘之間，更佳在1至3分鐘之間；並視需要

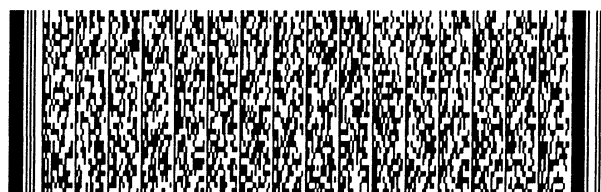
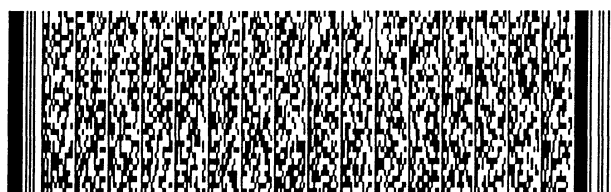
(C) 於130至200℃溫度下固化該混合物，費時約5至60分鐘。

使用矽烷偶合劑以製造含矽石之橡膠之方法實例在PCT/US98/17391中有揭示，該資料併於本文供參考。

如同習用經矽石強化之可硫化橡膠組合物，可使用本發明該橡膠組合物以形成各種橡膠物件，其包括鞋膠底及輪胎零件，例如呈正常型式之胎面膠及輪胎側壁。

雖然在該附加申請專利範圍中有說明本發明之精確範圍，但是以下特定實例可說明本發明某些方面，且更特定言之，可指出該評估本發明之該方法之各方面。然而，所陳述之各實例僅作為說明目的用，而不被解釋為對本發明之限制。該縮寫g, ml, mm, m, psi, ppm, GC, MS, 及NMR分別表示克，毫升，毫米，莫耳量，每平方吋之磅數，每百萬之份數，氣相層析法，質譜分析法，及核磁共振能譜法；溫度以攝氏度數表示。除非另有說明，全部反應係於常壓在氮惰性大氣下，在具各種尺寸之標準實驗室玻璃器皿內進行，且全部份數及百分率以重量比表示。

可經由丙烯醛二甲基縮醛，丙烯醛1,2-伸丙基縮醛，及甲基丙烯醛二甲基縮醛與三甲氧基矽烷或甲基二甲氧基矽



五、發明說明 (12)

烷進行鉑催化之矽氫化反應製備烷氧基矽烷縮醛。

實例1-2-(2-三甲氧基甲矽烷基乙基)-1,3-二硫醇烷之製法

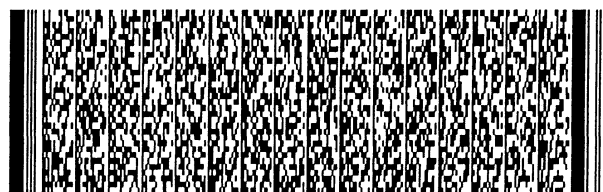
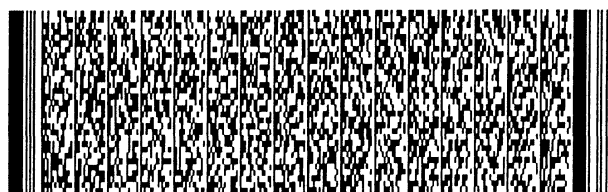
添加73.6克95.2%(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷(70.07克,0.313莫耳),32.4克(0.344莫耳)乙烷-1,2-二硫醇,及0.2克無水氯化鋅觸媒至250毫升配備機械攪拌器及蒸餾頭之3頸燒瓶內。於氮氣下使該反應加熱至130°,並維持於該溫度下1.75小時,在此時,自該燒瓶蒸餾18.7克95.4%甲醇(89%理論產率)。蒸餾含90%該標題產物之粗殘留物,得到55.7克94.3%純產物(70.1%產率)。該產物之特性經由GC/MS及NMR表示。當使用0.2重量%六氟基鈷酸鋅取代氯化鋅作為觸媒時,可獲得類似結果。

實例2-使用氯化鋇作為觸媒使(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷與乙烷-1,2-二硫醇進行反應之方法

使用實例1之程序與裝置,並添加77.2克(0.345莫耳)(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷,37.5克(0.371莫耳)乙烷-1,2-二硫醇及0.23克氯化鋇觸媒。甲醇蒸餾後,經由GC/MS測定,該粗產物(89.6克)含20%甲醇與原料,加上14.5%2-(2-三甲氧基甲矽烷基乙基)-1,3-二硫醇烷,37.3%該單取代產物, $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OMe})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$,及19.6%二聚產物, $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OMe})\text{SCH}_2]_2$ 。

實例3-2-(2-甲基二甲氧基甲矽烷基乙基)-1,3-二硫醇烷之製法

使用實例1之程序與裝置,並添加36.2克(0.177莫

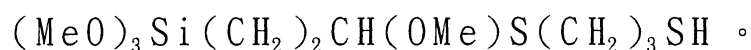


五、發明說明 (13)

耳)(3,3-二甲氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷, 18.31克 (0.195 莫耳) 乙烷-1,2-二硫醇, 及0.13克氯化鋅觸媒。如實例1進行反應及加工處理, 經由GC/MS測定得到含少量原料及69.4%該標題化合物之粗產物。

實例4-2-(2-三甲氧基甲矽烷基乙基)-1,3-二噻烷之製法

使用實例1之程序及裝置, 並添加22.4克(0.207 莫耳) 丙烷-1,3-二硫醇, 46.4克(0.207 莫耳)(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷, 0.14克對-甲苯-磺酸, 及100毫升二甲苯溶劑。當該燒瓶之內容物於回流(143℃)下加熱2小時時, 經由蒸餾移除甲醇。如GC/MS測定, 該粗產物(除了溶劑外)含75%該標題產物及7.4%該單取代產物,

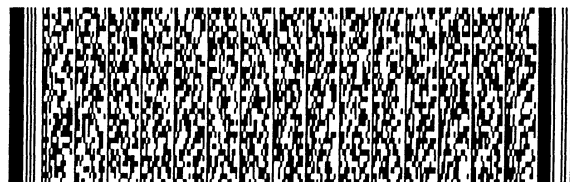


實例5-2-(1-甲基-2-三甲氧基甲矽烷基乙基)-1,3-二硫醇之製法

使用實例1之程序及裝置, 並添加25.0克(0.102 莫耳)(3,3-二甲氧基-2-甲基丙基)三甲氧基矽烷(沸點, 125°/25毫米, 其係由甲基丙烯醛二甲基縮醛與三甲氧基矽烷之矽氫化反應製成, 並經由GC/MS表示特性), 9.6克(0.102 莫耳) 乙烷-1,2-二硫醇, 及0.07克無水氯化鋅觸媒。蒸餾至壺溫195°後, 如GC/MS測定, 該粗物為27.1克, 其含64.3%該標題產物。

實例6-二硫醇烷之氫解

添加58.2克(0.331 莫耳)2-(正-戊基)-1,3-二硫醇烷, 1.06克硫, 0.12克對-甲苯磺酸, 及1.87克多硫化鈷觸媒



五、發明說明 (14)

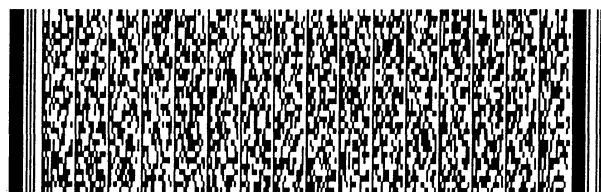
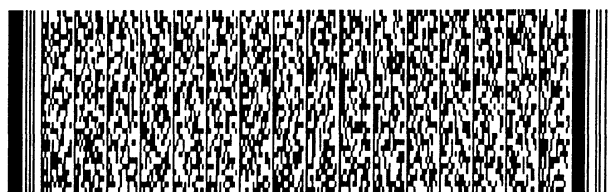
(以43% 甲苯漿體之型式添加)至300毫升搖擺壓熱器內。使該壓熱器經氫加壓，並被加熱至250℃時使壓力維持在1600及2200 psi之間。經冷卻並排氣後，如GC/MS測定，該粗產物含57%該氫解產物， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ 。當應用該程序至實例1之產物時，可獲得該氫解產物， $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ 。

實例7- 烷氧基矽烷縮醛與 H_2S 之反應

裝配一種由500毫升配備機械攪拌器，蒸餾頭及接收器之3頸燒瓶，導引硫化氫之噴洗管，及自該排出氣體移除硫化氫之甲醇鈉洗滌器組成之裝置。添加108.3克(0.426莫耳)(3,3-二甲氧基丙基)-三甲氧基矽烷，0.3克對-甲苯磺酸，及200克甲苯溶劑至該燒瓶內。於100-120℃下使該燒瓶及內容物加熱9小時，同時以0.04升/分鐘之速率導入硫化氫。使該燒瓶內容物加熱至140℃，並於1毫米真空下移除揮發物(其包括3-巰基丙基三甲氧基矽烷)。如GC/MS測定，該粗產物含幾種組份，其包括4.3% $[(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}]_2\text{S}$ 及30.5%順式/反式- $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OMe})\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 。

實例8-3-巰基丙基三甲氧基矽烷與(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷之反應

使用實例1之程序及裝置，並添加98.1克(0.50莫耳)3-巰基丙基三甲氧基矽烷，52.5克(0.227莫耳)(3,3-二甲氧基丙基)-三甲氧基矽烷，及0.75克氯化鋅觸媒。於135℃下使該反應物加熱2.75小時，並移除11.8克(93.3% 甲醇)



五、發明說明 (15)

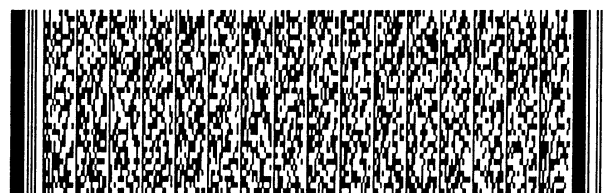
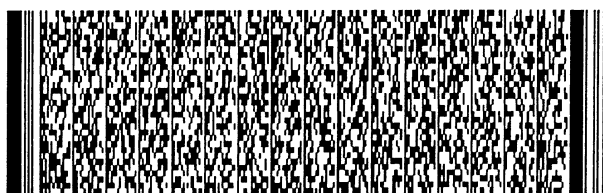
揮發物。該粗產物(129克)經由GC/MS分析測定，包含
 27.3%3-巰基丙基-三甲氧基矽烷，35%順或/反式-
 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ，及12%該二硫縮醛
 $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 。

實例9-自烷氧基矽烷縮醛及硫製備3-巰基丙基三甲氧基矽
 烷及三噻烷之方法

添加不同含量之(3,3-二甲氧基丙基)三甲氧基矽烷(
 42.6-195克)，硫(1.05-1.2莫耳)，多硫化鈷或多硫化鎳
 觸媒(2.5重量%)，酸或對-甲苯磺酸(分別為0.5重量%或
 0.2重量%)，及氫(1600 psi)至300毫升搖擺壓熱器內，並
 於150-250℃下加熱4-23小時以進行一系列實驗。篩選0.5
 重量%之三乙胺及三丁胺以取代該酸組份。例如，當以
 42.6克縮醛，1.05莫耳硫，醋酸，及多硫化鈷操作時，可
 獲得良好結果，其中如GC/MS測定，該粗產(3-巰基丙基三
 甲氧基矽烷)之產率為29%。根據與更具揮發性之典型化合
 物在光譜上之比較，該具有幾種較高沸點組份之主要產物
 具有該三噻烷結構， $[(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CHS}]_3$ 。

實例10-自烷氧基矽烷縮醛與硫化氫製備3-巰基丙基三甲
 氧基矽烷及三噻烷之方法

使用硫化氫以取代硫作為硫源，重覆實例9之某些實驗
 程序。當以121.5克該烷氧基矽烷縮醛，0.5重量%醋酸，
 2.5重量%多硫化鈷觸媒，34克(1.85莫耳)硫化氫，及氫
 (其係於1600 psi在室溫下充填)操作時，可獲得良好結
 果。加熱至200℃並保持2.25小時可得到158.3克粗產物，



五、發明說明 (16)

可經由蒸餾自其回收61%產率之3-巰基丙基三甲氧基矽烷(以縮醛為基準計)。未經蒸餾產物大部份為與實例9所發現的相同。

上述說明意欲使熟悉本技藝者可實踐本發明。並無意詳述全部可能修飾及變異(其一旦經由熟悉本技藝者閱讀該說明之時可輕易瞭解)。然而,其意欲使全部此種修飾及變異皆包括在經由以下申請專利範圍定義之本發明該範圍內。除非原文另有明確說明,請申請專利範圍意指可涵蓋該指定要素及呈任何排列或順序(其可符合本發明之目的)之步驟。



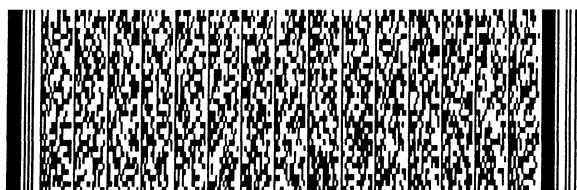
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含硫之矽烷偶合劑)

本發明係關於一種使烷氧基矽烷縮醛與硫化劑反應以製備含硫之矽烷偶合劑之方法。以此種方法製備之該含硫之矽烷偶合劑包含某些新穎巰基矽烷，且其可用以製造具改良性質之橡膠輪胎。

英文發明摘要 (發明之名稱：SULFUR-CONTAINING SILANE COUPLING AGENTS)

A method is provided for preparing sulfur-containing silane coupling agents by reacting an alkoxysilane acetal with a sulfurating agent. The sulfur-containing silane coupling agents so prepared include certain novel mercapto silanes, and are useful in providing rubber tires with improved properties.



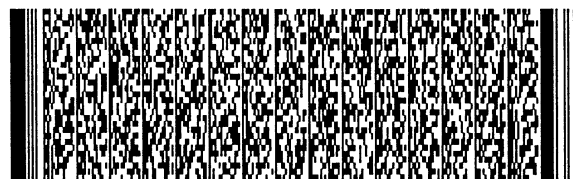
六、申請專利範圍

1. 一種製備硫矽烷之方法，其包括在一種觸媒存在下使烷氧基矽烷縮醛與硫化劑反應。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含硫之矽烷具有該式 $[R^1_x(R^2O)_{3-x}SiR^3C(R^4)(Y)_jS]_n(X)_j$ ，其中R為含2至12個碳原子之飽和或不飽和直鏈，分支鏈，或環狀二價烴基，其可視需要含二價-O-或-S-鏈結；R¹為含1至4個碳原子之烷基，含6至12個碳原子之芳基，或含7至13個碳原子之烷芳基；各R²可以是R¹或這2個R²基併用可形成R基以形成一種環；R³為氫原子或R¹；R⁴為R³，-RSH，或-RSiR¹_x(OR²)_{3-x}；x為0，1或2整數，n為1至4整數；j=0或1，當n=1時，j=1，當n>1時，j=0，X為R⁴而Y為-SR⁴或-OR²，或者當n=1時，X及Y併用為-SR-，其可形成其中該碳具有R³之1,3-二硫環烷烴，其中n=1，或當n=1時，X與Y皆為氫原子，且R⁴為氫原子。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中R為含2或3個碳原子之飽和直鏈或分支鏈二價烴基；R¹為甲基；R²為R¹，乙基，或2個R²併用可形成R基；R³為氫原子或甲基；R⁴為氫原子，該-RSH基團，或該-RSiR¹_x(OR²)_{3-x}基團；且x為0或1整數；n為1或3整數。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該烷氧基矽烷縮醛係選自包括 $(MeO)_3SiCH_2CH_2CH(OMe)_2$ ，
 $Me(MeO)_2SiCH_2CH_2CH(OMe)_2$ ， $(MeO)_3SiCH_2CHMeCH(OMe)_2$ ，
 $Me(MeO)_2SiCH_2CHMeCH(OMe)_2$ ， $(EtO)_3SiCH_2CH_2CH(OMe)_2$ ，
 $Me(EtO)_2SiCH_2CH_2CH(OMe)_2$ ， $(EtO)_3SiCH_2CH_2CH(OEt)_2$ ，及



六、申請專利範圍

$\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ ，且該硫化劑係選自硫化氫， HSRSH 及 $\text{HSRSiR}^1_x(\text{OR}^2)_{3-x}$ 與硫。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒係選自呈液體或固體型式之布朗斯特酸及路易斯酸，且其濃度為該併合反應物之0.05至5重量%。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該硫化劑在氫氣及還原觸媒存在下為硫化氫或硫，且該主要產物為 $\text{HSRSiR}^1_x(\text{OR}^2)_{3-x}$ ，其中R為飽和直鏈或分支鏈二價烴基， R^1 為甲基， R^2 為甲基或乙基，且X為0或1整數。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該還原觸媒為多硫化鈷，且該主要產物為 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其額外包括以下步驟：在該反應後，自該硫矽烷移除醇。

9. 一種矽烷，其係選自包括：

$[\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiRC}(\text{R}^3)_2\text{S}]_c\text{R}'\text{Si}(\text{OR}^2)_{3-x}\text{R}^1_x$ ，其中 R' 為 $c+1$ 價烴，且 $c=1$ 至3；

$[\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiRC}(\text{R}^3)(\text{OR}^2)\text{S}]_2\text{R}$ ；

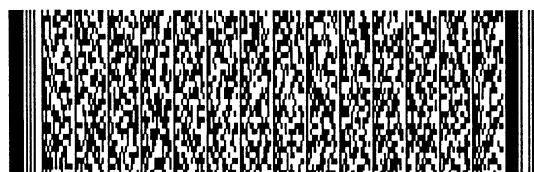
$\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiRC}(\text{R}^3)_2\text{SRSH}$ ；

$[\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiRCR}^3(-)\text{S}(-)]_q$ ，其中 $q \geq 2$ ，及

$\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiR-cyclo}(\text{C}(\text{R}^3)\text{SRS-})$ 。

10. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其具有該式 $[\text{R}^1_x(\text{R}^2\text{O})_{3-x}\text{SiRC}(\text{R}^3)_2\text{S}]_c\text{R}'\text{Si}(\text{OR}^2)_{3-x}\text{R}^1_x$ ，其中 R' 為 $c+1$ 價烴，且 $c=1$ 至3。

11. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其具有該式 $[\text{R}^1_x$



六、申請專利範圍

$(R^2O)_{3-x}SiRC(R^3)(OR^2)S]_2R$ 。

12. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其具有該式 $R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRC(R^3)_2SRSH$ 。

13. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其具有該式 $[R^1_x(R^2O)_{3-x}SiRCR^3(-)S(-)]_q$ ，其中 $q \geq 2$ 。

14. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其具有該式 $R^1_x(R^2O)_{3-x}SiR-cyclo(C(R^3)SRS-)$ 。

15. 根據申請專利範圍第9項之矽烷，其係為選自包括：

$(MeO)_3Si(CH_2)_2CH(SCH_2)_2$; $(EtO)_3Si(CH_2)_2CHSCH_2CHMeS$;

$(MeO)_3Si(CH_2)_2CH(SCH_2)_2CH_2$; $Me(MeO)_2Si(CH_2)_2CH(SCH_2)_2$;

$(MeO)_3SiCH_2CHMeCH(SCH_2)_2$; $(MeO)_3Si(CH_2)_3SCH=CHCH_2Si(OMe)_3$;

$[(MeO)_3Si(CH_2)_3S]_2CH(CH_2)_2Si(OMe)_3$; $(MeO)_3Si(CH_2)_2CH(OMe)S(CH_2)_2SH$;

$[(MeO)_3Si(CH_2)_2CHS]_3$; $[Me(MeO)_2Si(CH_2)_2CHS]_3$;

$[(MeO)_3Si(CH_2)_2CH(OMe)SCH_2]_2$; $[(EtO)_3Si(CH_2)_2CHS]_3$; and

$(MeO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_2SH$.

16. 一種橡膠組合物，其含橡膠，矽石及根據申請專利範圍第9項之矽烷，其中該矽石之使用量為每百份橡膠5至100份而矽石與矽烷之重量比係在4:1至40:1範圍內。

