



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 926**

51 Int. Cl.:
C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01115055 .4**

86 Fecha de presentación : **21.06.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1172367**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2002**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos.**

30 Prioridad: **15.07.2000 DE 100 34 493**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Alig, Alfred;**
Batz Sohn, Christoph;
Deschler, Ulrich;
Michel, Rudolf;
Münzenberg, Jörg;
Sonnenschein, Raymund;
Willi, Werner;
Zezulka, Gerd Rainhard y
Rützel, Karl-Heinz

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 270 926 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 270 926 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos.

Es conocido, que los organosililalquilpolisulfanos tales como el bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano (documento DE 2 141 159) y disulfano se emplean como inductores de adherencia de silanos o como aditivo de refuerzo en mezclas de caucho cargadas oxídicamente. Las mezclas de caucho se utilizan, entre otras cosas, para artículos técnicos de caucho y para partes del neumático de coches, en especial para superficies de rodadura (DE 2 141 159, DE 2 212 239, US 3 978 103, US 4 048 206, EP 819694).

Por otra parte, es conocido que la función alcoxisililo, la mayoría de las veces un grupo trimetoxisililo o trietoxisililo, reacciona durante la preparación de la mezcla con los grupos silanol del material de carga y fija así el silano a la superficie del material de carga. La formación de la unión material de carga-caucho tiene lugar entonces durante el proceso de vulcanización a través de la funcionalidad del azufre del silano fijado. La reactividad de los organosililalquilpolisulfanos depende en este caso, de forma decisiva, de la longitud de la cadena del polisulfano. Cadenas largas con muchos átomos de azufre muestran una alta reactividad. Desde luego, esta alta reactividad puede conducir a una reacción prematura no deseada durante la elaboración. Por el contrario, los derivados de cadena corta son claramente menos reactivos, pero pueden ser activados de forma dirigida en un momento posterior del proceso de producción por adición de azufre elemental adicional. Esta capacidad de activación dirigida de los compuestos conduce a una producción más económica de los artículos de caucho y a una mayor seguridad de la elaboración. Especiales ventajas tienen los organosililalquildisulfanos con alta proporción de disulfano (EP 732362, L. Panzer, American Chem. Soc., Rubber Div. Meeting 1997).

Por otra parte, es conocido que los organosililalquilpolisulfanos con longitud reducida de la cadena de polisulfano se preparan a partir de los correspondientes organosililalquilpolisulfanos de cadena larga. Del documento EP 0773224 se conoce un procedimiento en el cual los organosililalquilpolisulfanos son degradados a los correspondientes disulfanos con ayuda de cianuros, fosfanos o sulfitos. En los documentos EP 0845472 y WO 97/48264 se utilizan para la reducción de las cadenas de polisulfano compuestos de organofósforo(III) (entre otros, fosfitos y compuestos de P-N).

Estos procedimientos tienen la desventaja de que cada por equivalente molar de azufre separado del organosililalquilpolisulfano se forma como producto secundario un equivalente molar de tiocianato, sulfuro de organofósforo(V) o tiosulfato.

Del documento EP 0894803 se conoce un procedimiento, en el cual el tiocianato que se forma en la desulfuración con cianuro, reacciona con un halogenuro de organosililalquilo para dar un organosililalquiltiocianato igualmente reactivo con el caucho.

Desventaja de este procedimiento es que se obtiene una mezcla de un organosililalquildisulfano y de un organosililalquiltiocianato.

Además, a partir de los documentos EP 0908463 y EP 0937732 se conocen procedimientos para la reducción de la longitud de las cadenas de azufre en organosililalquilpolisulfanos, en los cuales los polisulfanos mencionados reaccionan con un sulfuro iónico exento o, respectivamente, casi exento de agua y, a continuación, con halogenuros de organosililalquilo.

Una desventaja en este procedimiento es la formación de cantidades considerables del producto secundario organosililalquilmonosulfano, el cual no puede reaccionar con la matriz de caucho. Los productos de este procedimiento se caracterizan, por tanto, por una baja proporción de sustancia activa.

Es misión de la invención poner a disposición un procedimiento alternativo para la preparación de organosililalquilpolisulfanos en el cual resulten pocos productos secundarios a evacuar.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos de la fórmula general I



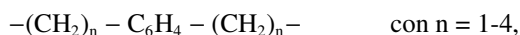
60 en la cual significan

R¹, R², R³: iguales o distintos entre sí, grupos alquilo y/o alcoxi ramificados y no ramificados, con una longitud de cadena de 1-8 átomos de C, preferentemente de 1-3 átomos de C, radicales arilo, especialmente fenilo, toluilo, bencilo, existiendo al menos un grupo alcoxi;

65 R⁴ un radical alquileo bivalente, con una longitud de cadena de 1-8 átomos de C tal como, por ejemplo, metileno, etileno, i-propileno, preferentemente n-propileno, i-butileno, 2-metilpropileno, n-butileno, n-pentileno, 2-

ES 2 270 926 T3

metilbutileno, 3-metilbutileno, n-pentileno, 1,3-dimetilpropileno o 2,3-dimetilpropileno, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, o



x: un número ≥ 1 , comprendido preferentemente entre 2 y 3,
el cual se caracteriza porque, un organosililalquilpolisulfano de la fórmula general II



en la cual

R¹, R², R³ y R⁴ poseen el significado indicado arriba, e

y: significa un número $> x$, preferentemente entre 2 y 6,
con especial preferencia entre 3 y 5,

reacciona con un sulfuro iónico de la fórmula general III



en la cual M⁺ representa un catión de metal alcalino, por ejemplo catión sodio o catión potasio, un ion amonio, un semicátion de metal alcalinotérreo o un semicátion zinc,

y con un halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general IV



en la cual R¹, R², R³ y R⁴ poseen el significado indicado arriba y

x: es cloro, bromo o yodo,

disponiéndose previamente el organosililalquilpolisulfano de cadena larga de la fórmula general (II) y el halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV), y a esta solución se añade en varias porciones el sulfuro iónico de la fórmula general (III).

Debido a la tendencia a la hidrólisis de los productos de partida conformes a la fórmula (II) y a la fórmula (IV), los sulfuros de la fórmula general III pueden estar exentos de agua o, respectivamente, casi exentos de agua. El sulfuro de la fórmula general III puede contener máximo 10% en peso de agua, preferentemente 0-5% en peso de agua y, especialmente preferido, 0-2% en peso de agua. Los sulfuros de la fórmula general III se pueden obtener por:

1. Reacción de alcoholatos alcalinos con sulfuro de hidrógeno EP 705838).
2. Reacción de gas amoníaco con sulfuro de hidrógeno (DE 2648241).
3. Secado de hidratos de sulfuros alcalinos (JP 7228588, DE 19610281, DE 19651849).

En este caso carece de importancia que el secado de los hidratos de sulfuro alcalino se lleva a cabo aceotrópicamente o por calentamiento en vacío. De manera ventajosa se puede preparar el sulfuro iónico necesario según el procedimiento descrito en el documento DE 196 51849.

El sulfuro iónico de la fórmula general (III) se puede emplear en forma de producto sólido tanto como polvo molido o como plaquitas, tal como se ofrecen en el mercado los hidratos de sulfuros alcalinos, o bien en forma de una solución o suspensión del producto sólido en un disolvente orgánico.

Como disolventes orgánicos polares se pueden emplear todos los disolventes polares en los cuales sea soluble, al menos en parte, el sulfuro iónico de la fórmula general (III), y que no reaccionen con el compuesto organosilícico de la fórmula general (II).

Las proporciones molares de los eductos conforme a las fórmulas generales (II) y (III) pueden depender de la longitud media de la cadena y de polisulfano que existe en el compuesto de partida y de la longitud media de la cadena x de polisulfano que se deba obtener en el producto final.

ES 2 270 926 T3

La relación molar entre el sulfuro iónico de la fórmula (III) y del halogenuro de organosililalquilo de la fórmula (IV) puede depender, a su vez, de la proporción de sustancia activa del sulfuro iónico. Se puede encontrar entre 1,5 y 2,5 equivalentes molares, preferentemente entre 1,8 y 2,2 equivalentes molares de halogenuro de organosililalquilo de la fórmula (IV) por cada equivalente molar de sulfuro iónico de la fórmula (III).

La reacción se puede llevar a cabo bajo exclusión de aire y agua (humedad), para impedir o, respectivamente, evitar ampliamente la formación de productos secundarios. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura elevada. En este caso carece de importancia para el procedimiento conforme a la invención, que para alcanzar la temperatura de reacción se caliente la mezcla reactiva desde el exterior o que se caliente ella sola por la exotermia liberada. La reacción se puede llevar a cabo entre la temperatura ambiente y 200°C, preferentemente entre 40°C y la temperatura de ebullición del disolvente empleado. La reacción se puede llevar a cabo a presión normal, a presión reducida o aumentada.

Después de la reacción se puede eliminar por filtración el halogenuro iónico precipitado y eliminar por destilación el disolvente.

Con esta forma de proceder se pueden preparar los organosililalquilpolisulfanos de la fórmula (I) sin la presencia perturbadora de productos secundarios no separables, no reactivos.

Las longitudes de cadena de polisulfano \bar{x} en la fórmula (I) e \bar{y} en la fórmula (II) deben interpretarse como valores medios. Los valores \bar{x} e \bar{y} designan las longitudes medias de la unidad de polisulfano existente en la mezcla de productos.

Puesto que la longitud de la cadena del polisulfano del compuesto de la fórmula (II) se debe reducir en la reacción conforme a la invención, de forma que resulte el compuesto de la fórmula (I), tiene que ser $\bar{y} > \bar{x}$.

En una forma de ejecución especialmente preferida de la invención, el organosililalquilpolisulfano de la fórmula general (II) se puede hacer reaccionar ya durante su formación (*in situ*) con el sulfuro iónico de la fórmula general (III) y con el halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV). En este caso, el organosililalquilpolisulfano de la fórmula general (II), preparado *in situ* a partir de un halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general IV y de un polisulfuro iónico de la fórmula general V



en la cual M^+ e \bar{y} tienen el significado antes indicado, se puede hacer reaccionar con un sulfuro iónico de la fórmula general (III) y más halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV). La reacción puede tener lugar en un disolvente orgánico polar. El halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV) necesario para la reacción, se puede calentar junto con el polisulfuro iónico de la fórmula general (V) y se le puede añadir dosificadamente, en varias porciones, a temperatura elevada, el sulfuro iónico de la fórmula general (III) necesario para la reducción de la longitud de cadena del polisulfano.

El contenido en azufre en el polisulfuro iónico de la fórmula general (V) puede ser idéntico que la longitud media de la cadena de polisulfano y del polisulfuro organosilícico de la fórmula (II), que se pueda formar como intermediario.

Como polisulfuros iónicos de la fórmula general (V) se pueden utilizar preferentemente polisulfuros de sodio, potasio o amonio, con especial preferencia polisulfuro de sodio. Debido a la tendencia a la hidrólisis de los productos de partida conformes a la fórmula (II) y a la fórmula (IV), los polisulfuros iónicos de la fórmula general (V) pueden estar exentos o, respectivamente, casi exentos de agua. El polisulfuro de la fórmula general (V) puede contener como máximo 10% en peso de agua, preferentemente 0-5% en peso, con especial preferencia 0-2% en peso. Los polisulfuros de la fórmula general (V) se pueden preparar por:

1. Reacción entre un sulfuro exento de agua o casi exento de agua y azufre (JP 7228588)
2. Reacción entre los metales alcalinos elementales y azufre, o bien en estado fundido (US 4640832) o en un disolvente inerte (DE 19819373, EP 949263, G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3ª edición, Stuttgart 1975, tomo 1, página 376 y siguientes)
3. Reacción entre alcoholatos y azufre (US 5596116)
4. Reacción entre un sulfuro alcalino que contenga agua y azufre, con secado subsiguiente (DE 19651849)
5. Reacción entre un hidróxido alcalino y azufre con secado subsiguiente (DE 19930495)

El polisulfuro iónico conforme a la fórmula general (V) se puede emplear, sin que influya en el resultado de la reacción, en forma de sustancia sólida (polvo, granulado) o en forma de una solución o suspensión de la sustancia sólida en un disolvente orgánico.

ES 2 270 926 T3

En el caso de la forma de ejecución especialmente preferida de la invención, en la cual el organosililalquilpolisulfano de la fórmula (II) continúa reaccionando ya durante su formación para dar el compuesto objetivo de la fórmula (I), se puede ajustar la relación molar entre el polisulfuro iónico de la fórmula (V), usado para la preparación del organosililalquilpolisulfano de la fórmula (I), y el sulfuro iónico conforme a la fórmula (III), de tal modo que el contenido medio de azufre de esta mezcla corresponda aproximadamente a la longitud media de la cadena de azufre \bar{x} en el compuesto objetivo (I). La relación molar entre el polisulfuro iónico de la fórmula (V) y el sulfuro iónico de la fórmula (III) y el halogenuro de organosililalquilo de la fórmula (IV) puede ser a su vez dependiente de la proporción de sustancia activa del polisulfuro y del sulfuro iónicos. Puede estar situado entre 1,5 y 2,5 equivalentes molares, preferentemente entre 1,8 y 2,2 equivalentes molares de halogenuro de organosililalquilo de la fórmula (IV) por cada equivalente molar de polisulfuro y sulfuro.

Ejemplos

15 Ejemplo comparativo 1

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio

20 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en 120 ml de etanol. A ello se añaden a la temperatura ambiente 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano y la mezcla de reacción se mantiene durante 2,5 h a la temperatura de reflujo. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los 25 filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 153,1 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 10% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

30 Ejemplo 1

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

35 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en cuatro porciones iguales con una separación en el tiempo de 5 min en cada caso. 40 En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 152,3 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 2,1% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 91% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

50 Ejemplo 2

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

55 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en cuatro porciones iguales con una separación en el tiempo de 10 min en cada caso. En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado 60 y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 150,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 2% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 88% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

65

ES 2 270 926 T3

Ejemplo 3

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en cuatro porciones iguales con una separación en el tiempo de 15 min en cada caso.
10 En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 152,4 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 1,9% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 91% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).
15

Ejemplo 4

20 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

25 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en cinco porciones iguales con una separación en el tiempo de 5 min en cada caso. En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 149,1 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 2% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 89% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).
30

Ejemplo 5

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

40 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en cinco porciones iguales con una separación en el tiempo de 10 min en cada caso. En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 154,1 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 1,8% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 92% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).
50

Ejemplo 6

55 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétoxisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

60 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en diez porciones iguales con una separación en el tiempo de 5 min en cada caso. En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 149,0 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. El producto contiene 1,6% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 89% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).
65

ES 2 270 926 T3

Ejemplo 7

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-tetrasulfano, 3-cloropropiltriétosisilano y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se disponen previamente, bajo gas protector de N₂, 67,4 g (0,13 mol) de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)tetrasulfano y 108,7 g (0,45 mol) de 3-cloropropiltriétosisilano en 120 ml de etanol y se calienta a 60°C. A esta mezcla de reacción se añaden en total 18,5 g (0,24 mol) de sulfuro de sodio en diez porciones iguales con una separación en el tiempo de 10 min en cada caso.
10 En este caso, la mezcla de reacción se sigue calentando hasta la ebullición. Después de la última adición de sulfuro de sodio aún se calienta a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se separa del precipitado y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 150,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de
15 polisulfano de 2,0. El producto contiene 1,7% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltriétosisilano).

Ejemplo comparativo 2

20 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)disulfano a partir de 3-cloropropiltriétosisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan juntos a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio, 19,5 g de sulfuro de sodio (0,25 mol) y 180,6 g (0,75 mol) de 3-cloropropiltriétosisilano en 180 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia, la cual lleva la mezcla de reacción a la temperatura de ebullición. La mezcla de reacción se mantiene durante 2,5 h a la temperatura de ebullición y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 171,4 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla están contenido 39% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 96% (referido al 3-cloropropiltriétosisilano).

Ejemplo 8

35 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétosisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétosisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio en cada caso de 5 minutos, en dos porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante
45 2 h y, a continuación se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 164,5 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 7,0% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 92% (referido al 3-cloropropiltriétosisilano).

Ejemplo 9

55 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétosisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétosisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en dos porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 158,9 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 6,5% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 89% (referido al 3-cloropropiltriétosisilano).

ES 2 270 926 T3

Ejemplo 10

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en dos porciones, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio, siendo la primera
10 porción doblemente grande que la segunda. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 161,2
15 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 7,5% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 91% (referido al 3-cloropropiltriétoxi-silano).

Ejemplo 11

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

20 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en cuatro porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la
25 última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 159,8 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis
30 ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 3,6% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltriétoxi-silano).

Ejemplo 12

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

40 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la
45 última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 163,2 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis
50 ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 3,3% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 92% (referido al 3-cloropropiltriétoxi-silano).

Ejemplo 13

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

60 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio, siendo la primera y segunda porción doblemente grande que las demás. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en
65 cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se

ES 2 270 926 T3

obtienen 159,6 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 4,1% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

5 Ejemplo 14

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

10 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio, siendo las dos
15 últimas porciones doblemente grandes que las primeras. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se
20 obtienen 161,4 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 4,3% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 91% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

Ejemplo 15

25 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en
30 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en cinco porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante
35 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 160,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 3,3% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

40 Ejemplo 16

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

45 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cinco porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición
50 de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 157,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis
55 ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 3,2% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 89% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

Ejemplo 17

60 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en
65 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cinco porciones, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio, conteniendo las tres primeras porciones el 80% de la dosificación total. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en

ES 2 270 926 T3

5 cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 163,4 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 3,4% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 92% (referido al 3-cloropropiltriethoxi-silano).

10 Ejemplo 18

Preparación de bis-(3,3'-triethoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriethoxisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

15 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriethoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en diez porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 163,0 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 2,8% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 92% (referido al 3-cloropropiltriethoxi-silano).

30 Ejemplo 19

Preparación de bis-(3,3'-triethoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriethoxisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

35 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriethoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en diez porciones iguales, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 162,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 2,9% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 91% (referido al 3-cloropropiltriethoxi-silano).

Ejemplo 20

50 *Preparación de bis-(3,3'-triethoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriethoxisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

55 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 180,6 g (0,78 mol) de 3-cloropropiltriethoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en diez porciones, un total de 21,5 g (0,27 mol) de sulfuro de sodio, conteniendo las cinco primeras porciones 66% de la cantidad total. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente, en cada caso, un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 161,1 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 3,1% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 90% (referido al 3-cloropropiltriethoxi-silano).

ES 2 270 926 T3

Ejemplo comparativo 3

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisilil-propil)disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, tetrasulfuro de sodio y sulfuro de sodio

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo, embudo de goteo y agitador magnético se disponen previamente bajo agitación, bajo gas protector de N₂, 21,8 g (0,13 mol) de tetrasulfuro de sodio y 19,5 g de sulfuro de sodio (0,25 mol) en 180 ml de etanol, y se calientan a 50°C. A esta temperatura, en el espacio de 20 min se añaden gota a gota 180,6 g (0,75 mol de 3-cloropropiltriétoxisilano. En este caso la temperatura de la mezcla de
10 reacción asciende a la temperatura de ebullición. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de ebullición durante 2,5 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 170,2 de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de
15 polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 27% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 95% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

Ejemplo 21

20 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml
25 de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en dos porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se
30 enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 114,6 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 5,5% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 96% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

35 Ejemplo 22

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

40 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en dos porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro
45 de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 117,8 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está
50 contenido 5,1% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 98% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

Ejemplo 23

55 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml
60 de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en cuatro porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se
65 enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 116,7 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 2,1% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 97% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

ES 2 270 926 T3

Ejemplo 24

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición
10 de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 118,9 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico
15 corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 1,9% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 99% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

Ejemplo 25

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

20 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, siendo las dos primeras porciones doblemente grandes que las restantes. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se
30 sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 115,8 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 2,2% en peso de monosulfano (δ
35 2,5 ppm). Rendimiento: 98% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

Ejemplo 26

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

40 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cuatro porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, siendo las dos últimas dosificaciones doblemente grandes que las primeras. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se
45 sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 114,3 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 2,4% en peso de monosulfano (δ
50 2,5 ppm). Rendimiento: 95% (referido al 3-cloropropiltriétoxisilano).

Ejemplo 27

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxisilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

60 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxisilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en cinco porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se
65 enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 115,4 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico

ES 2 270 926 T3

corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 1,9% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 96% (referido al 3-cloropropiltriétoxissilano).

Ejemplo 28

5

Preparación de bis-(3,3'-triétoxissililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

10 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cinco porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 116,0 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 1,6% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 98% (referido al 3-cloropropiltriétoxissilano).

20

Ejemplo 29

Preparación de bis-(3,3'-triétoxissililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

25

30 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cinco porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, correspondiendo las dos primeras dosificaciones al 60% de la cantidad total. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 116,0 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 2,0% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 97% (referido al 3-cloropropiltriétoxissilano).

35

Ejemplo 30

40

Preparación de bis-(3,3'-triétoxissililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

45 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en cinco porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, conteniendo las dos últimas dosificaciones el 60% de la cantidad total de dosificación. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 117,6 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 2,2% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 98% (referido al 3-cloropropiltriétoxissilano).

55

Ejemplo 31

60 *Preparación de bis-(3,3'-triétoxissililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltriétoxissilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

65 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltriétoxissilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 5 minutos en cada caso, en diez porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3

ES 2 270 926 T3

veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 112,1 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 1,7% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 94% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

5 Ejemplo 32

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

10 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en diez porciones iguales, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 111,2 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 1,4% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 93% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

Ejemplo 33

25 *Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio*

30 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en diez porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, conteniendo en total las cinco primeras dosificaciones el 66% de la cantidad total. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 112,5 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,0. En la mezcla está contenido 1,6% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 94% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

40 Ejemplo 34

Preparación de bis-(3,3'-trietoxisililpropil)-disulfano a partir de 3-cloropropiltrióxosilano, trisulfuro de sodio y sulfuro de sodio con dosificación en porciones del sulfuro de sodio

45 En un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo y agitador magnético se calientan a 50°C, bajo gas protector de N₂, 17,8 g (0,13 mol) de trisulfuro de sodio y 120,4 g (0,5 mol) de 3-cloropropiltrióxosilano en 190 ml de etanol. A esta temperatura se observa una exotermia. A la mezcla de reacción se añaden en un espacio de 10 minutos en cada caso, en diez porciones, un total de 9,8 g (0,13 mol) de sulfuro de sodio, conteniendo en total las cinco últimas dosificaciones el 66% de la cantidad total. En cada adición de sulfuro de sodio se observa nuevamente un calentamiento de la mezcla de reacción. Después de la última adición de sulfuro de sodio la mezcla de reacción se sigue manteniendo a la temperatura de ebullición durante 2 h y, a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. El precipitado formado se separa por filtración y el residuo de filtración se lava 3 veces con, cada vez, 30 ml de etanol. Los filtrados reunidos se concentran en el evaporador rotatorio a 110°C hasta un vacío final de 40 mbar. Se obtienen 114,3 g de un líquido amarillo, el cual según un análisis ¹H-RMN-espectroscópico corresponde a una mezcla de polisulfanos con una longitud media de cadena de polisulfano de 2,1. En la mezcla está contenido 1,8% en peso de monosulfano (δ 2,5 ppm). Rendimiento: 95% (referido al 3-cloropropiltrióxosilano).

60

65

ES 2 270 926 T3

REIVINDICACIONES

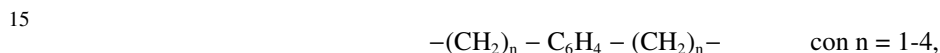
1. Procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos de la fórmula general I



en la cual significan

10 R^1, R^2, R^3 : iguales o distintos entre sí, grupos alquilo y/o alcoxi ramificados y no ramificados, con una longitud de cadena de 1-8 átomos de C, radicales arilo, estando presente al menos un grupo alcoxi;

R^4 un radical alquileo bivalente, con una longitud de cadena de 1-8 átomos de C tal, o



x: un número ≥ 1 ,

20 **caracterizado** porque, organosililalquilpolisulfanos de la fórmula general II



25 en la cual

R^1, R^2, R^3 y R^4 tienen el significado indicado arriba, e

30 y: significa un número $> x$,

reacciona con un sulfuro iónico de la fórmula general III



35 en la cual M^+ representa un catión de metal alcalino, un ion amonio, un semicatió de metal alcalinotérreo o un semicatió zinc,

40 y con un halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general



45 en la cual

R^1, R^2, R^3 y R^4 poseen el significado indicado arriba, y

x: es cloro, bromo o yodo,

50 disponiéndose previamente el organosililalquilpolisulfano de cadena larga de la fórmula general (II) y el halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV), y a esta solución se añade en varias porciones el sulfuro iónico de la fórmula general (III).

55 2. Procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo entre la temperatura ambiente y 200°C.

60 3. Procedimiento para la preparación de organosililalquilpolisulfanos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el organosililalquilpolisulfano de la fórmula general (II) se puede hacer reaccionar ya (*in situ*), durante su formación a partir de un halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV) y de un polisulfuro iónico de la fórmula general V



65 en la cual M^+ e y tienen el significado antes indicado, con el sulfuro iónico de la fórmula general (III) y el halogenuro de organosililalquilo de la fórmula general (IV).