[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480025187.5

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100422193C

[22] 申请日 2004.7.1
[21] 申请号 200480025187.5
[30] 优先权
[32] 2003. 7. 3 [33] US [31] 60/484,962
[32] 2004. 6.30 [33] US [31] 10/881,839
[86] 国际申请 PCT/US2004/021180 2004.7.1
[87] 国际公布 WO2005/007661 英 2005.1.27
[85] 进入国家阶段日期 2006.3.2
[73] 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 理查德·W·克鲁斯
泰比里厄·L·西曼丹
[56] 参考文献
CN1242774A 2000.1.26
US3627802A 1971.12.14
审查员 蔡 雷
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

制备硫代羧酸酯硅烷的方法

[57] 摘要

本发明描述了由卤代烷基硅烷通过卤代烷基硅烷与硫代羧酸盐水溶液的反应制备硫代羧酸酯硅烷的水成法。 还描述了由硫化物和/或氢硫化物和酰基氯和/或酸酐制备硫代羧酸盐水溶液的方法。

1.制备硫代羧酸酯硅烷的方法，其包括在存在或不存在相转移催化剂的情况下使硫代羧酸盐的水溶液与卤代烷基硅烷反应，生成硫代羧酸酯硅烷。

2.权利要求 1 的方法，其中卤代烷基硅烷由以下通式表示:

$L_fG^2(-SiX_3)_c$

其中 G^2 各自独立地是多价基团，其是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而衍生的，其中 G^2 含有 1-40 个碳原子;

L 各自为卤原子、磺酸酯基、亚磺酸酯基或羧酸酯基;

X 各自独立地选自 RO-、R_2C=NO-、R_2NO-或 R_2N-、-R 和-$(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ 的基团，其中 R 各自独立地选自氢、包含或不包含不饱和度的烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，且每个 R 都包含 0-30 个碳原子；至少一个 X 不是-R 且下标 t 各自为 0-50 的整数；下标 c 各自独立地是 1-6 的整数；以及下标 f 各自独立地是 1-6;

以及所述硫代羧酸盐由以下通式表示:

$G^1(-Y-SM)_a$

其中 G^1 各自独立地是 R^1 或多价基团，所述多价基团是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而衍生的，其中 G^1 含有 1-40 个碳原子，其中 G^1 是 R^1,

R^1 各自独立地选自氢、包含或不包含不饱和度的烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，每个 R^1 含有 0-30 个碳原子;

Y 是羰基 C=O;

M 各自为碱金属；铵；或单-、二-、或三-取代的铵；以及

下标 a 各自独立地是 1-6 的整数。

3. 权利要求 2 的方法，其中 L 为 F、Cl、Br 或 I。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中产物硫代羧酸酯硅烷由至少一个以下通式表示:

$(R^1-Y-S-)_aG^2(-SiX_3)_c$

$G^1[-Y-S-G^2(-SiX_3)_c]_a$

$[G^1(-Y-S-)_a]_b[G^2(-SiX_3)_c]_d$

其中 G^1、G^2、R^1、Y、X、a 和 c 各自具有上述含义，以及

b 各自独立地是 1-100 的整数；d 各自独立地是 1-100 的整数。

5.权利要求 1 的方法，其中在反应期间存在额外的盐，且其中所述额外的盐选自碱金属卤化物、碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐及其组合。

6.权利要求 1 的方法，其中硫代羧酸盐在其水溶液中的浓度为 20-45 重量%。

7.权利要求 1 的方法，其中反应是在基本上没有有机溶剂存在的情况下进行的，所述有机溶剂不溶于水或在反应条件下具有有限的水溶性。

8.权利要求 1 的方法，其中反应是在存在有机溶剂的情况下进行的，所述有机溶剂不溶于水或在反应条件下具有有限的水溶性。

9.权利要求 1 的方法，其中相转移催化剂在反应介质中的存在浓度为 1 ppm-3 重量%，且其中相转移催化剂具有能够将硫代羧酸根阴离子从反应介质的水相转移至有机相的有机阳离子。

10. 权利要求 1 的方法，其中硫代羧酸盐的水溶液与卤代烷基硅烷的反应在搅拌下进行，以保持硅氧烷型副产物的量小于反应产物总量的 20 重量%。

11. 权利要求 1 的方法，其包括在溴化四丁基铵相转移催化剂的存在下，使纯度为至少 95 重量%的硫代辛酸钠水溶液与 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷反应，以生成 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

12. 制备硫代羧酸盐水溶液的方法，其包括在相转移催化剂的存在下，使硫化物和/或氢硫化物水溶液与酰基卤和/或酸酐反应，以生成硫代羧酸盐的水溶液。

13. 权利要求 12 的方法，其中硫化物、氢硫化物、酰基卤和酸酐由以下通式之一表示:

M_2S

MSH

$G^1(-Y-L)_a$

其中 M 各自为碱金属；铵；或单-、二-，或三-取代铵；

L 各自为卤原子、磺酸酯基、亚磺酸酯基或羧酸酯基；

Y 是羰基 C=O;

其中 G^1 各自独立地是 R^1 或多价基团，所述多价基团是通过对烷基、

链烯基、芳基或芳烷基进行取代而得到的，其中 G^1 含有 1-40 个碳原子；且下标 a 各自独立地是 1-6 的整数，且其中 R^1 选自氢、包含或不包含不饱和度的烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，其中每个 R^1 都含有 0-30 个碳原子。

14. 权利要求 13 的方法，其中 L 为 F、Cl、Br 或 I。

15. 权利要求 12 的方法，其中相转移催化剂由以下通式表示：

$(R^2R^3R^4R^5Q^+)_nA^{-n}$

其中 R^2、R^3、R^4 和 R^5 各自独立地为上述定义的 R^1；

Q 是氮或磷；

A^{-n} 是一价或多价阴离子，其中减号表示该物质是阴离子，n 表示阴离子上的负电荷数；以及下标 n 是 1-6 的正整数。

16. 权利要求 12-15 中任一项的方法，其是在 10°C-40°C 下间歇操作中进行的，或者是在 20℃-50℃下连续操作中进行的。

17. 权利要求 16 的方法，其是在搅拌下进行的，以生成纯度为至少 95 重量%的硫代羧酸盐产物，基于所有反应产物的总重量。

18. 权利要求 16 的方法，其中含有相转移催化剂的硫代羧酸盐水溶液与卤代烷基硅烷反应，生成硫代羧酸酯硅烷。

制备硫代羧酸酯硅烷的方法

与相关申请的交叉引用

本申请要求2003年7月3日提交的美国临时申请No. 60/484，962的权益。

背景技术

大量现有技术与聚硫硅烷的物质组成、制备和用途有关，且在更小的程度上，与巯基硅烷在橡胶和其他应用中的用途有关。在几乎所有现有技术中，被教导用于制备这些硅烷的方法涉及除水以外的溶剂和无水条件。事实上，据教导，在制备或存储期间水的存在对于硅烷组合物的稳定性和/或完整性是有害的。现有技术描述了制备方法，其需要精细手段来实现和保持无水条件例如使用大量有害金属钠和硫化氢。

发明内容

描述了水成法(aqueous process)，其中硫代羧酸酯硅烷(thiocarboxylate silane)由卤代烷基硅烷通过卤代烷基硅烷与硫代羧酸盐在存在或不存在相转移催化剂的情况下反应而制备。

还描述了一种使用容易获得的羧酸衍生物特别是酰基氯和酸酐制备硫代羧酸盐(也称作硫代链烷酸盐)中间体水溶液的新型、简单和有效的方法。

本发明教导了一种由硫化钠或硫氢化钠，羧酸酰基氯(carboxylic acid chloride)或酸酐以及带有卤代烷基官能团的烷氧基硅烷的水溶液制备硫代羧酸酯硅烷的方法。在一个实施方案中，该方法仅使用水作为溶剂，使用现有的硫化物废液流作为硫源，不需要有害的碱金属或硫化氢作为原料。

具体实施方式

硫代羧酸酯硅烷

硫代羧酸酯硅烷可以由通式1、2和3表示：

$$(R^1\text{-}Y\text{-}S\text{-})_aG^2(\text{-}SiX_3)_c \quad (1)$$

$G^1[\text{-Y-S-}G^2(\text{-SiX}_3)_c]_a$ (2)

$[G^1(\text{-Y-S-})_a]_b[G^2(\text{-SiX}_3)_c]_d$ (3)

其中 Y 是羰基、C(=O)；R^1 各自独立地选自氢、含有或不含不饱和度(unsaturation)的烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，每个 R^1 含有 0-约 30 个碳原子；G^1 各自独立地是 R^1 或多价基团，所述多价基团是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而得到的，其中 G^1 可以含有 1-约 40 个碳原子；G^2 各自独立地是对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而得到的多价(二价或更高价)基团，其中 G^2 可以含有 1-约 40 个碳原子；X 各自独立地选自 RO-、R_2C=NO-、R_2NO-或 R_2N-、-R 和-$(OSiR_2)_t(OSiR_3)$中的一种，其中每个 R 都如对 R^1 的定义；至少一个 X 不是-R 且下标 t 各自为 0-约 50 的整数；下标 a 各自独立地是 1-约 6 的整数；下标 b 各自独立地是 1-约 100 的整数；下标 c 各自独立地是 1-6 的整数；且下标 d 各自独立地是 1-约 100 的整数，这里描述了通过水成方法(aqueous route)制备所述硫代羧酸酯硅烷的方法。

如这里所使用的，烷基包括直链、支化和环状烷基；链烯基包括任何含有一个或多个碳碳双键的直链、支化或环状链烯基，其中取代位置可以位于碳碳双键上或者该基团中的其他位置；炔基包括任何含有一个或多个碳碳三键且任选还含有一个或多个碳碳双键的直链、支化或环状炔基，其中取代位置可以位于碳碳三键上、碳碳双键上或该基团上的其他位置。烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。链烯基的具体实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基(methallyl)、亚乙基降冰片烷(ethylidenyl norbornane)、亚乙基降冰片烷基(ethylidene norbornyl)、亚乙基降冰片烯(ethylidenyl norbornene)和亚乙基降冰片烯基(ethylidene norbornenyl)。炔基的具体实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

如这里所使用的，芳基包括已经从其上除去一个氢原子的芳烃；芳烷基包括其上的一个或多个氢原子已经被相同数目的相同和/或不同芳基(如这里所定义的)取代基取代的任何上述烷基；芳烃基(arenyl)包括其上的一个或多个氢原子已经被相同数目的相同和/或不同烷基(如这里所定义的)取代基取代的任何上述芳基。芳基的具体实例包括苯基和萘基。芳烷基的具体实例包括苄基和苯乙基。芳烃基的具体实例包括甲苯基和二甲苯基。

如这里所使用的，环烷基、环链烯基和环炔基还包括二环、三环和更

高级的环状结构以及进一步被烷基、链烯基和/或炔基取代的上述环状结构。代表性实例包括降冰片烷基、降冰片烯基、乙基降冰片烷基、乙基降冰片烯基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

本发明的硅烷中存在的关键性官能团(-YS-)是硫代羧酸酯基-C(=O)S-(具有该官能团的任何硅烷都是"硫代羧酸酯硅烷")。

在其中 R^1-Y 等于 $R^1C(=O)$-的结构的实施方案中，存在其中 R^1 具有与羰基连接的伯碳。在一个实施方案中，R^1 是 C_2-C_{20} 直链或支化链烷基，在另一个实施方案中，是 C_6-C_{18} 直链烷基。在又一个实施方案中，使用 C_6-C_{14} 直链烷基。

G^1 的代表性实例包括一价烃基，例如对 R^1 所定义的；亚苯基；$-(CH_2)_v-$，其中 v 是 1-约 20，其表示另一端进一步被末端取代的直链烷基端基，例如 $-CH_2-$，$-CH_2CH_2-$，$-CH_2CH_2CH_2-$，和 $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$及其它们的 β-取代类似物，例如 $CH_2(CH_2)_mCH(CH_3)-$，其中 m 是 0-约 17；$-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$；可从甲代烯丙基氯得到的结构，$-CH_2CH(CH_3)CH_2-$；可从二乙烯基苯获得的任何结构，例如 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$，其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环；可从二丙烯基苯获得的任何结构，例如 $-CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2-$，其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环；可从丁二烯获得的任何结构，例如 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$，$-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$；可从戊间二烯(piperylene)获得的任何结构，例如 $-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$，$-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$；可从异戊二烯获得的任何结构，例如 $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$，$-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$，$-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$，$-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$，$-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 和 $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$；$-CH_2CH_2-$降冰片烷基-和-CH_2CH_2-环己基-的任何异构体；可以通过损失两个氢原子从降冰片烷、环己烷、环戊烷、四氢二环戊二烯或环十二烯获得的任何结构；可从柠檬烯(limonene)获得的结构，$-CH_2CH(4-甲基-l-C_6H_9-)CH_3$，其中符号 C_6H_9 表示在 2 位缺少取代的三取代环己烷的异构体；可从三乙烯基环己烷获得的任何含单乙烯基的结构，例如 $-CH_2CH_2$（乙烯基 $C_6H_9)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2($乙烯基 $C_6H_9)CH(CH_3)-$，其中符号 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体；可从含有三取代 C=C 的月桂烯(myrcene)获得的单不饱和结构，例如 $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$，$CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$，

-$CH_2C[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH_2CH_3)$-，-$CH_2CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2$-，-$CH_2CH_2(C$-$)(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]$和-$CH_2CH[CH(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]]$-；以及可从缺少三取代 C=C 的月桂烯获得的任何单不饱和结构，例如-$CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-，-$CH_2C(=CH$-$CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2C(=CH$-$CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-，-$CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-，-$CH_2CH=C(CH_3)_2CCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-和-$CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$。在一个实施方案中，$G^2$的结构是-$CH_2$-，-$CH_2CH_2$-，-$CH_2CH_2CH_2$-，-$CH_2CH(CH_3)CH_2$-以及通过2，4或2，5二取代上面所列的降冰片烷衍生结构而获得的任何双基。在另一个实施方案中，使用-$CH_2CH_2CH_2$-。

G^2的代表性实例包括亚苯基；-$(CH_2)_v$，其中v是1-约20，其表示另一端进一步被末端取代的末端直链烷基，例如-CH_2-，-CH_2CH_2-，-$CH_2CH_2CH_2$-，和-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-及其它们的β-取代类似物，例如$CH_2(CH_2)_mCH(CH_3)$-，其中m是0-约17；-$CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2$-；可从甲代烯丙基氯得到的结构，-$CH_2CH(CH_3)CH_2$-；可从二乙烯基苯获得的任何结构，例如-$CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2$-和-$CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)$-，其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环；可从二丙烯基苯获得的任何结构，例如-$CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2$-，其中符号$C_6H_4$表示二取代的苯环；可从丁二烯获得的任何结构，例如-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-，-$CH_2CH_2CH(CH_3)$-和-$CH_2CH(CH_2CH_3)$-；可从戊间二烯获得的任何结构，例如-$CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$-，-$CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)$-和-$CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)$-；可从异戊二烯获得的任何结构，例如-$CH_2CH_2(CH_3)CH_2CH_2$-，-$CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$-，-$CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)$-，-$CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$-，-$CH_2CH_2C(CH_3)_2$-和-$CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-；-CH_2CH_2-降冰片烷基-和-CH_2CH_2-环己基-的任何异构体；可以通过损失两个氢原子从降冰片烷、环己烷、环戊烷、四氢二环戊二烯或环十二烯获得的任何结构；可从柠檬烯获得的结构，-$CH_2CH(4$-甲基-l-C_6H_9-$)CH_3$，其中符号C_6H_9表示在2位缺少取代的三取代环己烷的异构体；可从三乙烯基环己烷获得的任何含单乙烯基的结构，例如-CH_2CH_2 (乙烯基C_6H_9)CH_2CH_2-和-CH_2CH_2(乙烯基C_6H_9)$CH(CH_3)$-，其中符号C_6H_9表示三取代环己烷环的任何异构体；可从含有三取代C=C的月桂烯获得的单不饱和结构，例如-$CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2$-，

$CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)$-， -$CH_2C[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH_2CH_3)$-，-$CH_2$ $CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2$-，-$CH_2CH_2(C$-$)(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]$和-$CH_2CH[CH(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]]$-；以及可从缺少三取代 C=C 的月桂烯获得的任何单不饱和结构，例如- $CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-，-$CH_2C(=CH$-$CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2C(=CH$-$CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$-，-$CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-，-$CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$- ， -$CH_2CH=C(CH_3)_2CCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$-和 -$CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$。在一个实施方案中，$G^2$ 的结构是-CH_2-，-CH_2CH_2-，-$CH_2CH_2CH_2$-，-$CH_2CH(CH_3)$ CH_2-以及通过 2，4 或 2，5 二取代上面所列的降冰片烷衍生结构而获得的任何双基。在另一个实施方案中，使用-$CH_2CH_2CH_2$-。

R^1 基团的代表性实例是具有 1-约 30 个碳原子的支化和直链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、壬基、十八烷基、苯基、苄基、甲苯基和烯丙基。

R 基团的代表性实例是具有 1-约 30 个碳原子的支化和直链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基；苯基；甲苯基；和烯丙基。在一个实施方案中，R 基团是 C_1-C_4 烷基和氢。

X 的代表性实例是甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、异丁氧基、丙氧基、异丙氧基和肟盐(oximato)。在一个实施方案中使用甲氧基和乙氧基。在另一个实施方案中使用乙氧基。

其中 X 是 RO-的实施方案的实例包括 R 为氢、甲基、乙基、丙基、丁基或异丙基形式的实施方案；G^1 是取代苯基或取代 C_2-C_{20} 直链烷基；G^2 是二价 C_2-C_4 直链亚烷基。其实施方案还包括 $X3SiG^2SC(=O)G^2C(=O)SG^2SiX_3$ 形式的结构，其中 G^2 是二价烃基。在其他实施方案中，X 是乙氧基且 G^1 是 C_6-C_{14} 直链烷基。

在本发明中描述有其制备方法的硅烷的代表性实例包括 2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基硫代乙酸酯；2-三甲氧基甲硅烷基-1-乙基硫代乙酸酯；2-(甲基二甲氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯；3-三甲氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯；三乙氧基甲硅烷基硫代乙酸酯；三甲氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；三异丙氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；甲基二乙氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；甲基二异丙氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；二甲基乙氧基甲硅

烷基甲基硫代乙酸酯；二甲基甲氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；二甲基异丙氧基甲硅烷基甲基硫代乙酸酯；2-三异丙氧基甲硅烷基-1-乙基硫代乙酸酯；2-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯；2-(甲基二异丙氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯； 2-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯；2-(二甲基甲氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯；2-(二甲基异丙氧基甲硅烷基)-1-乙基硫代乙酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯；3-三异丙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯； 3-甲基二乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯；3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯；3-甲基二异丙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代乙酸酯； 1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-4-硫代乙酰环己烷；1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-硫代乙酰环己烷；2-三乙氧基甲硅烷基-5-硫代乙酰降冰片烯；2-三乙氧基甲硅烷基-4-硫代乙酰降冰片烯；2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1 -乙基)-5-硫代乙酰降冰片烯；2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-4-硫代乙酰降冰片烯；1-(1-氧-2-硫杂-5-三乙氧基甲硅烷基苯基)苯甲酸； 6-三乙氧基甲硅烷基-1-己基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-5-己基硫代乙酸酯；8-三乙氧基甲硅烷基-1-辛基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-7-辛基硫代乙酸酯；6-三乙氧基甲硅烷基-1-己基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-5-辛基硫代乙酸酯；8-三甲氧基甲硅烷基-1-辛基硫代乙酸酯；1-三甲氧基甲硅烷基-7-辛基硫代乙酸酯；10-三乙氧基甲硅烷基-1-癸基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-9-癸基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-2-丁基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-3-丁基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-3-甲基-2-丁基硫代乙酸酯；1-三乙氧基甲硅烷基-3-甲基-3-丁基硫代乙酸酯； 3-三甲氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯，也称作 3-三甲氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯以及 3-三甲氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代棕榈酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯，也称作 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯，3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯，3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯，以及 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代辛酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代癸酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代十二烷酸酯，也称作 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代月桂酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代十四烷酸酯，也称作 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代肉豆蔻酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代苯甲酸酯；3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代-2-乙基己酸酯；3-

三乙氧基甲硅烷基-1-丙基硫代-2-甲基庚酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代邻苯二甲酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代-间苯二甲酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代-对苯二甲酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代琥珀酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代草酸酯；双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代癸二酸酯；以及双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫代己二酸酯。

这里包括的硫代羧酸酯硅烷组合物可以制备成各种硫代羧酸酯硅烷组分的各种混合物，任选包括其他物质，包括其中合成方法导致各种硅烷的分散且包括其中使用原料组分的混合物的目的是用于产生硫代羧酸酯硅烷产物的混合物。而且，据理解，此处的硫代羧酸酯硅烷还可以包括这些硫代羧酸酯硅烷的部分水解产物和/或缩合产物，即，硫代羧酸酯硅氧烷和/或硅烷醇，因为这些部分水解产物和/或缩合产物是大多数制备硫代羧酸酯硅烷的方法的副产物或者会在储存硫代羧酸酯硅烷时(特别是在潮湿条件下或者在制备后没有完全除去制备过程中残留的水的条件下)产生。

这里描述的用于制备硫代羧酸酯官能硅烷的本发明方法包括硫代羧酸盐的水溶液(硫代羧酸盐的水溶液，因此含有硫代羧酸根阴离子)与卤代烷基硅烷在相转移催化剂的存在或不存在的情况下反应。任选地，可以使用硫代羧酸盐的水溶液和/或卤代烷基硅烷的混合物，此时将得到硫代羧酸酯硅烷的混合物。

如这里所使用的，术语"卤代烷基硅烷"是指其结构可以由通式 4 表示的任何硅烷。

$L_fG^2(-SiX_3)_c$ (4)

其中 G^2 各自独立地是多价基团，所述多价基团是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而衍生，其中 G^2 可以含有 1-约 40 个碳原子；L 各自为卤原子(即，F，Cl，Br，或 I)、磺酸酯基(sulfonate group)、亚磺酸酯基(sulfinate group)或羧酸酯基(carboxylate group)；X 各自独立地选自 RO-，R_2C=NO-，R_2NO- 或 R_2N-，-R，和-$(OSiR_2)_t(OSiR_3)$的基团，其中每个 R 都如上所定义；至少一个 X 不是-R 且下标 t 各自为 0-约 50 的整数；下标 c 各自为 1-约 6 的整数；以及下标 f 各自独立地是 1-约 6 的整数。因此，这里使用的术语"卤代烷基硅烷"包括具有一个或多个取代它们的烃基上的氢的卤素取代基以及其他表示亲核取代反应中的潜在离去基团的取代基，如下

所述。

所述硫代羧酸盐的结构如通式 5 所示。

$G^1(\text{-Y-SM})_a$ (5)

其中 G^1 各自独立地是 R^1 或多价基团，所述多价基团是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而得到的，其中 G^1 可以含有 1-约 40 个碳原子，其中 G^1 是 R^1，R^1 各自独立地选自氢、包含或不包含不饱和度的烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，每个 R^1 含有 0-约 30 个碳原子；Y 是羰基，C(=O)；M 各自为碱金属；铵；或单-、二-、或三-取代的铵；下标 a 各自独立地是 1-约 6 的整数。

M 是碱金属；铵；或单-、二-、或三-取代的铵。因此，M 通常是一价阳离子，表示其以阳离子的形式出现，通常具有单一正电荷。在可以获得二价阳离子的硫代羧酸盐且该盐可溶于水的情况下，二价阳离子也可以。这样，M 是阴离子硫代羧酸盐 $G^1(\text{-Y-S-})_a$ 的反离子。M 的代表性实例是钠、钾、铵、甲基铵和三乙基铵。在一个实施方案中，可以使用钠、钾和铵。

L 是卤原子(即，F，C1，Br，或 I)、磺酸酯基、亚磺酸酯基或羧酸酯基。从合成化学物质的角度，L 是在亲核取代反应中可以用作离去基团的任何基团。L 的代表性实例是氯化物、溴化物、磺酸酯基。L 还可以是二价基团，例如硫酸酯或磷酸酯。在一个实施方案中 L 是氯(Cl)或溴(Br)。

这里使用的卤代烷基硅烷的实例是 3-氯甲基-1-三乙氧基硅烷，3-氯乙基-1-三乙氧基硅烷，3-氯丙基-1-三乙氧基硅烷和 3-氯丁基-1-三乙氧基硅烷。在一个实施方案中，使用 3-氯丙基-1-三乙氧基硅烷。

硫代羧酸盐水溶液和卤代烷基硅烷反应生成硫代羧酸酯硅烷的化学方程由方程 A、B 和 C 表示：

$$a\ \text{R-Y-SM} + L_fG^2(\text{-SiX}_3)_c \rightarrow (\text{R-Y-S-})_fG^2(\text{-SiX}_3)_c + a\ \text{ML}\ (A)$$

其中 a = f

$$G^1(\text{-Y-SM})_a + a\ L_fG^2(\text{-SiX}_3)_c \rightarrow G^1[\text{-Y-S-}G^2(\text{-SiX}_3)_c]_a + a\ \text{ML}\ (B)$$

其中 f = 1;

$$b\ G^1(\text{-Y-SM})_a + a\ L_fG^2(\text{-SiX}_3)_c \rightarrow [G^1(\text{-Y-S-})_a]_b[G^2(\text{-SiX}_3)_c]_d + ab\ \text{ML}\ (C)$$

其中 f =b 且 d = a。

根据本发明，硫代羧酸酯硅烷是通过以下方法制备的：向硫代羧酸盐水溶液中加入卤代烷基硅烷，在一个实施方案中，伴随着搅拌该混合物，

例如搅拌，直至反应达到所需完成水平。额外的盐可以任选存在或者被加入硫代羧酸盐的水溶液中以增加反应介质的离子强度，从而进一步提高产物硅烷对水解的稳定性。所述额外的盐的实例包括碱金属盐，例如卤化钠和卤化钾，以及相应的碳酸盐和硝酸盐。这些盐和相似的盐可以以高达约50 的量存在于反应介质中。在一个实施方案中，硫代羧酸盐反应物的存在量高达约 20 重量%。

可以通过区别反应物和产物的任何方式监控反应的完成水平，所述方式例如是，如气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC 或 HPLC)、核磁共振色谱法(NMR)，或有机相的红外光谱法(IR)，或者水相的湿法化学分析。可以在将卤代烷基硅烷加入硫代羧酸盐水溶液中之前，期间和/或之后，将相转移催化剂以一个或几个剂量和/或以连续方式加入硫代羧酸盐、卤代烷基硅烷和/或反应混合物中，以加速反应。

合适的反应条件包括约-30°C-约 300°C 的温度和环境压力-约 100 大气压的压力或环境压力-约 0.01 托的真空。在一个实施方案中，反应条件是约-10°C-约 100°C 和环境压力。在另一个实施方案中，反应温度可以为约 25°C-约 95°C。在另一个实施方案中，反应温度可以为约 40°C-约 85°C。可以使用上述范围内的可变温度，例如在反应过程中温度逐渐升高或降低。

通常，通过在形成硫代羧酸酯硅烷反应期间减少形成的硅氧烷型副产物的量，在一个实施方案中，该反应在连续搅拌下进行，所述搅拌例如是常规旋转式搅拌器的运动产生的。搅拌的剧烈程度通常是为了将硫代羧酸酯硅烷形成反应期间产生的硅氧烷型副产物的量保持在合理范围内，例如小于反应产物总量的 20 重量%，通常小于约 12 重量%，通常为约 5-约 10 重量%。在特定情况下实现此结果所需的搅拌量可以通常常规实验确定。

原料硫代羧酸盐水溶液的合适浓度为约 1 重量%直至饱和，该浓度可以为约 50 重量%或更多。在一个实施方案中，所述浓度为约 20-约 45 重量%。在第二实施方案中，所述浓度为约 30-约 40 重量%。任选地，相对于反应计量化学需要的过量硫代羧酸盐可以用于驱动反应的完成，从而获得具有最少量的残余卤代烷基硅烷原料的产物，以最短的反应时间和/或温度获得产物，和/或以最小的损失或者最少被硅烷水解/缩合产物污染获得产物。或者，相对于反应计量化学需要的过量卤代烷基硅烷可以用于将反应结束时的残余硫代羧酸盐水溶液含量降低至最小量。

在一个实施方案中，所述反应可以在很少量溶剂(如果存在溶剂)或者净(neat)(即没有溶剂)或不溶于水或在水中具有有限溶解度的溶剂的存在下进行。合适溶剂的实例是醚，例如乙醚；烃，例如己烷、石油醚、甲苯和二甲苯；以及 β-酮，例如甲乙酮。在一个实施方案中，使用甲苯或二甲苯。在另一个实施方案中，所述反应在不存在溶剂(净)的情况下进行。

在反应结束时，停止搅拌，使反应混合物分离成两个液相。有机相(通常是上层相)含有硫代羧酸酯硅烷产物，水相含有共生盐以及初始存在或者后来加入以增加反应介质的离子强度的任何盐。如果使用具有足够浓度的原料水溶液，固相还可以是由沉淀或结晶盐构成的单独相。这些盐可以任选通过加水而溶解，从而获得主要或仅由两个液相组成的混合物。这些相可以通过倾析而分离。该过程中使用的任何溶剂可以通过蒸馏或蒸发而除去。残留的水可以通过真空和/或加热气提而除去。可以随后或同时通过过滤除去残留的颗粒。残留的卤代烷基硅烷可以通过在高温和真空下气提而除去。

硫代羧酸盐水溶液

如果无法获得制备硫代羧酸酯硅烷所需的硫代羧酸盐的水溶液，则可以在制备硫代羧酸酯硅烷时在使用它之前的分离步骤中制备它。或者可以原位制备硫代羧酸盐水溶液并且随后直接使用它制备硫代羧酸酯硅烷组合物，如上所述。

如果可以获得硫代羧酸盐，则可以简单地通过在合适量的水中溶解合适量的盐以提供具有所需浓度的水溶液来制备硫代羧酸盐的水溶液，或者可以通过稀释或蒸发可以获得的任何浓度的溶液而制备。或者，所需硫代羧酸盐或其水溶液可以由所需硫代羧酸的另一种盐来制备。如果可以获得硫代羧酸，则可以通过使用合适的碱中和所述酸来简单制备硫代羧酸盐或其水溶液。

但是，如果无法获得所需硫代羧酸或其盐之一，则可以如下制备：使合适的酰基卤和/或酸酐(例如酰基氯)与硫化物、氢硫化物或其混合物的水溶液(例如硫氢化钠 NaSH 的水溶液)合成硫代羰基从而产生硫代羧酸盐的水溶液。如果需要硫代羧酸盐的混合物水溶液，则可以在制备硫代羧酸盐中共混硫代羧酸盐组分或者使用酰基卤和/或酸酐的合适混合物。可以任选使用一种或多种酰基卤和酸酐的混合物，当制备单组分硫代羧酸盐或硫代羧

酸盐的混合物时可以使用不同硫化物和/或氢硫化物的混合物。

硫化物、氢硫化物、酰基卤和酸酐的结构由通式 6、7 和 8 表示。

M_2S (6)

MSH (7)

$G^1(-Y-L)_a$ (8)

其中 M 各自为碱金属；铵；或单-、二-，或三-取代铵；L 各自为卤素原子(即，F，Cl，Br，或 I) 、磺酸酯基、亚磺酸酯基或羧酸酯基；Y 是羰基 C(=O)；R^1 各自独立地选自氢、饱和或不饱和烷基、链烯基、炔基、芳基和芳烷基，其中每个 R^1 都含有 0-约 30 个碳原子；G^1 各自独立地是 R^1 或多价基团，所述多价基团是通过对烷基、链烯基、芳基或芳烷基进行取代而衍生的，其中 G^1 可以含有 1-40 个碳原子；且上标 a 各自独立地是 1-约 6 的整数。

M 是碱金属；铵；或单-、二-，或三-取代铵。这样，M 通常是一价阳离子，表示其作为阳离子出现，通常具有单个正电荷。在可以获得二价阳离子的硫化物或氢硫化物且它们的硫化物或氢硫化物具有合适的稳定性且充分溶解于水的情况下，二价阳离子也可以。这样，M 是阴离子硫化物或氢硫化物阴离子的反离子。M 的代表性实例是钠、钾、铵、甲基铵和三乙基铵。在一个实施方案中，可以使用钠、钾或铵。在另一个实施方案中，使用钠。

L 是卤原子(即，F，Cl，Br，或 I)、磺酸酯基、亚磺酸酯基或羧酸酯基。L 的代表性实例是氯化物、溴化物以及任何羧酸盐(或酯)，例如乙酸盐(或酯)、辛酸盐(或酯)、癸酸盐(或酯)和十二烷酸盐(或酯)。L 还可以是二价基团，例如硫酸盐(或酯)或磷酸盐(或酯)。L 的实例包括氯化物(Cl)和羧酸盐(或酯)。在一个实施方案中，使用氯化物(Cl)。在 L 是氯化物的情况下，试剂是酰基氯。在 L 是羧酸盐(或酯)的情况下，试剂是酸酐。

在以下关于制备硫代羧酸盐水溶液的步骤的描述中，应当理解：

1) 术语酰基卤是指酰基氟、酰基氯、酰基溴、酰基碘、酸酐，或酸酐与另一种羧酸、其他有机酸或无机酸的混合物，或其任何混合物；

2) 术语硫化物是指硫化物的碱金属盐、铵盐或取代铵盐；或其任何混合物；以及

3) 术语硫代羧酸盐是指硫代羧酸盐和/或反离子(阳离子)的单组分盐或

者一种或一种以上的硫代羧酸盐和/或反离子(阳离子)的盐的混合物。

硫化物和/或氢硫化物水溶液与酰基卤和/或酸酐的化学反应产生硫代羧酸盐水溶液的反应的化学方程式如方程式 E、F 和 G 所示。

$$M_2S + R^1\text{-}Y\text{-}L \rightarrow ML + R^1\text{-}Y\text{-}SM \quad (D)$$

$$a\,M_2S + G^1(\text{-}Y\text{-}L)_a \rightarrow a\,ML + G^1(\text{-}Y\text{-}SM)_a \quad (E)$$

$$2\,MHS + R^1\text{-}Y\text{-}L \rightarrow ML + R\text{-}Y\text{-}SM + H_2S \quad (F)$$

$$2a\,MHS + G^1(\text{-}Y\text{-}L)_a \rightarrow a\,ML + G^1(\text{-}Y\text{-}SM)_a + a\,H_2S \quad (G)$$

硫代羧酸盐水溶液的制备是通过向硫化物和/或氢硫化物的水溶液中加入酰基卤和/或酸酐并搅拌该混合物而进行的。由于酰基卤和/或酸酐的腐蚀性，实际的考虑是，建议该反应在玻璃或搪玻璃反应器中进行。

可以在将酰基卤/酸酐加入硫化物/氢硫化物水溶液中之前，期间和/或之后，将相转移催化剂(例如，如下文中所述的)以一个或几个剂量和/或以连续方式加入硫化物/氢硫化物水溶液、酰基卤/酸酐和/或反应混合物中，以加速反应。

硫代羧酸盐形成反应的合适反应条件包括约 10°C-约 40°C 的温度。在一个实施方案中，对于间歇操作，反应条件是约 20°C-约 25°C，约 20°C-约 50°C。在另一个实施方案中，对于连续操作，反应条件是约 25°C-约 40°C，从而最小化或抑制副产物的形成。

由于硫代羧酸盐形成反应是快速和放热的，因此为了将所述反应保持在上述温度条件内，使用具有温度控制能力的反应器是有利的，例如冷却液例如冷水或盐水以可调节的速率流经的夹套或蛇管。在不存在所述温度控制能力的情况下，可以通过控制酰基氯反应物向硫化物/氢硫化物水溶液和相转移催化剂中的加入速率保持所需反应温度。

用于制备硫代羧酸盐的方法的额外条件包括约 0.01 托-约 100 大气压的压力。在一个实施方案中，压力为约 100 托-约 2 个大气压，且硫化物/氢硫化物对酰基氯/酸酐的摩尔比为约 2:1-约 3:1。在另一个实施方案中，所述摩尔比为约 2:1-约 2.2:1。

在一个实施方案中，所述方法在搅拌(例如使用旋转式搅拌器)反应介质的情况下进行，以最小化不期望的副产物的形成。通常，当使用旋转式搅拌器进行搅拌时，可以将搅拌器的周缘速率(tip speed)设定为至少约 25 英寸/秒。在另一个实施方案中，所述周缘速率为至少约 30 英寸/秒。在又一个

实施方案中，所述周缘速率为至少约35英寸/秒。

原料硫化物/氢硫化物水溶液的合适浓度为约1重量%直至饱和，该浓度可以为约60重量%或更多。在一个实施方案中，所述浓度为约10-约40重量%。在另一实施方案中，所述浓度为约15-约25重量%。当酰基卤/酸酐溶解在水相中，从该反应中的放热不再明显且任何硫化氢的析出减弱时，通常反应结束。如上所述，可以任选存在一种或多种额外的盐或者在用在硫代羧酸酯硅烷形成反应中将其加入硫代羧酸盐产物水溶液中，以增大其离子强度。在硫代羧酸盐形成反应结束时，可以任选过滤所述溶液以除去任何颗粒杂质和/或可能存在的结晶共生盐。

硫化物/氢硫化物水溶液

通过在合适量的水中溶解合适量的硫化物或氢硫化物，或者如果需要混合物则使用合适量的硫化物和氢硫化物，以获得所需浓度的硫化物和/或氢硫化物，从而获得用于制备硫代羧酸盐水溶液的硫化物和/或氢硫化物的水溶液。或者，可以通过向合适的碱的水溶液中加入硫化氢而制备这些溶液。一摩尔或更多摩尔硫化氢与一当量碱的比率会产生氢硫化物，而一摩尔硫化氢与两当量碱的比率会产生硫化物。一摩尔硫化氢与一当量和两当量之间的碱的比率会产生氢硫化物和硫化物的相应混合物。或者，也可以通过向一当量氢硫化物水溶液中加入一当量的碱而制备硫化物水溶液，也可以通过向一当量硫化物水溶液中加入一或更多当量硫化氢而制备氢硫化物的水溶液。例如，可以通过向含有一摩尔氢氧化钠或硫化钠的水溶液中加入一摩尔或过量的硫化氢而制备硫氢化钠水溶液，可以通过向含有两摩尔氢氧化钠的水溶液中加入一摩尔硫化氢或两摩尔硫氢化钠而制备硫化钠水溶液。

相转移催化剂

这里使用的相转移催化剂通过有助于化学反应越过两个不互溶液体的相界而加速制备硫代羧酸盐反应物和/或硫代羧酸酯硅烷产物。相转移催化剂可以包含能够有助于转移反应物质(无论是分子或离子)越过相界的任何物质。可使用的催化剂经常包含有机阳离子，其能够将硫阴离子例如硫化物、氢硫化物和硫代羧酸盐从水相转移到有机相，在那里这些阴离子可以与有机相中的物质(例如酰基卤和卤代烷基硅烷)反应。有机阳离子可以以盐或以在水和/或其他合适溶剂例如醇中的浓溶液或稀溶液的形式加入。多种

阴离子可以与有机阳离子结合，所述阴离子例如是氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氢氧根离子、磷酸根离子、羧酸根离子、硫代羧酸根离子等。另外，可以用作相转移催化剂的是冠醚、穴状化合物(cryptands)、聚乙二醇、多相化催化剂(与聚合物基底结合)等。

相转移催化剂的实例包括铵盐和鏻盐(phosphonium salt)，其用途在这里被描述的相转移催化剂如通式 9 所示：

$(R^2R^3R^4R^5Q^+)_nA^{-n}$ (9)

其中 R^2、R^3、R^4 和 R^5 各自独立地如上对于 R^1 所列出的；Q 是氮或磷；A^{-n} 是一价或多价阴离子，其中减号表示该物质是阴离子，n 表示阴离子上的负电荷数；以及下标 n 是 1-约 6 的整数。在一个实施方案中，使用亲水性的和结构上更对称的相转移催化剂物质。

R^2、R^3、R^4 和 R^5 的代表性实例是支化和直链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、苯基、苄基、甲苯基、环己基、甲基环己基和烯丙基。在一个实施方案中，使用甲基、乙基、丁基和辛基。

A^{-n} 的代表性实例是氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子、硫酸根离子、硫酸氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氢氧根离子、磷酸根离子、羧酸根离子、硫代羧酸根离子、硫化物离子和氢硫化物离子。在一个实施方案中，可以使用氯化物离子、溴化物离子和氢氧根离子。在另一个实施方案中，使用氯化物离子。

合适的相转移催化剂的代表性实例是氯化四甲基铵、溴化四甲基铵、碘化四甲基铵、氢氧化四甲基铵、氯化四乙基铵、溴化四乙基铵、碘化四乙基铵、氢氧化四乙基铵、氯化四丁基铵、溴化四丁基铵、碘化四丁基铵、氢氧化四丁基铵、氯化甲基三丁基铵、溴化甲基三丁基铵、碘化甲基三丁基铵、氢氧化甲基三丁基铵、氯化四辛基铵、溴化四辛基铵、碘化四辛基铵、氢氧化四辛基铵、氯化甲基三辛基铵、溴化甲基三辛基铵、碘化甲基三辛基铵、氢氧化甲基三辛基铵、氯化苄基三甲基铵、溴化苄基三甲基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化苄基三丁基铵、氯化二苄基二甲基铵、溴化二苄基二甲基铵、氯化二苄基二乙基铵、氯化二苄基二丁基铵、溴化四丁基鏻、氯化四丁基鏻、碘化三辛基(十八烷基)鏻、氯化三丁基(十四烷基)鏻及其水

溶液。在一个实施方案中，相转移催化剂是以下物质的水溶液：氯化四乙基铵、氯化四丁基铵、溴化四丁基铵、氢氧化四丁基铵、氯化甲基三丁基铵、氯化四辛基铵、溴化四辛基铵、氯化甲基三辛基铵、溴化甲基三辛基铵、碘化甲基三辛基铵、氢氧化甲基三辛基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化苄基三丁基铵、氯化二苄基二乙基铵、氯化二苄基二丁基铵、溴化四丁基鏻和氯化四丁基鏻。在一个实施方案中，使用以下物质的水溶液：氯化四乙基铵、氯化四丁基铵、溴化四丁基铵、氢氧化四丁基铵、氯化甲基三丁基铵、氯化四辛基铵、氯化甲基三辛基铵、溴化甲基三辛基铵、氢氧化甲基三辛基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化苄基三丁基铵、氯化二苄基二丁基铵、溴化四丁基鏻和氯化四丁基鏻。

可以在反应期间的任何时间一次性地、以一个或多个剂量，或以连续或半连续方式或其任何组合的形式加入相转移催化剂。可以使用单一的相转移催化剂或几种相转移催化剂的组合，所述几种相转移催化剂可以以共混物、各个组分或其组合的形式加入。可以任选在沿整个反应顺序的不同时间点加入不同的催化剂。可以仅在第一步中加入相转移催化剂，其中硫化物和/或氢硫化物水溶液与酰基卤反应；或者仅在第二步中加入相转移催化剂，其中硫代羧酸盐水溶液与卤代烷基硅烷反应。或者，在两个步骤中以相同或不同水平加入相转移催化剂。

在若干影响因素中，相转移催化剂的用量取决于所需的反应速率和可以允许的副产物的含量。反应可以在没有相转移催化剂的情况下进行。但是，如果使用相转移催化剂，则反应期间使用的合适浓度为约 1 ppm(百万分之一，以重量计)-约 3 重量%。在一个实施方案中，所述浓度为约 10 ppm-约 1 重量%。在另一个实施方案中，所述浓度为约 50 ppm-约 0.5 重量%。在一个实施方案中，还可以使用小于约 1 ppm 的量的相转移催化剂，但是这将导致的结果与不使用相转移催化剂的情况所获得的结果相似。

在另一个实施方案中，本发明的方法包括：

向反应器中加入 NaSH 水溶液；

向搅拌中的 NaSH 水溶液中以任意加入顺序加入酰氯(acyl chloride)和任选的相转移催化剂并继续搅拌直至反应结束；

以任意顺序向步骤 b 中获得的水溶液中加入卤代烷基硅烷和任选加入相转移催化剂并搅拌溶液直至反应达到所需程度；

从水相中分离有机相，以及

任选通过使用加热和/或真空蒸发而过滤和/或除去残余的挥发性组分。

在又一个实施方案中，本发明的方法包括在水相所含的相转移催化剂的存在下使过量 10 摩尔%的 25%硫氢化钠(NaSH)水溶液与酰基氯反应。将酰基氯缓慢加入 NaSH 水溶液中，从而方便处理反应放热和硫化氢的析出。该方法受酰基氯加入速度的控制，且受到装置的排热和硫化氢涤气能力(scrubbing capacity)的限制。所述加入持续几小时，同时温度保持在 30-40°C。实现各相的快速和完全混合需要剧烈搅拌。该方法的产物是硫代羧酸钠的水溶液，转化率约为 99%。对于第二反应步骤，将硫代羧酸钠溶液加热至约 80°C，将更多的催化剂和氯丙基三乙氧基硅烷加入体系中。将混合物搅拌几小时，根据需要加入更多的催化剂以降低原料的浓度。通过简单分离各相并且在约 135°C 和 20 托绝对压力下气提轻组分获得最终产物，总产率约为 90%，以酰基氯计。最终的精细过滤(polish filtration)产生淡黄色透明的硫代羧酸酯硅烷产物。

可以使用硫化钠水溶液代替 NaSH 溶液以相同方式进行上述方法。使用 Na_2S 代替 NaSH 的方法要求 Na_2S 的摩尔数为上述过程中使用的 NaSH 的摩尔数的一半。

在本发明方法的一个实施方案中，在水相所含的相转移催化剂的存在下使过量 10 摩尔%的 25%硫氢化钠(NaSH)水溶液与酰基氯反应。将酰基氯缓慢加入 NaSH 水溶液中，从而方便处理反应放热和硫化氢的析出。该方法受酰基氯加入速度的控制，且受到装置的排热和硫化氢涤气能力的限制。所述加入持续几小时，同时温度保持在 30-40°C。在一个实施方案中，进行剧烈搅拌，以实现快速和完全混合各相。该方法的产物是硫代羧酸钠的水溶液，转化率约为 99%。

对于第二反应步骤，将硫代羧酸钠溶液加热至约 80°C，将更多的催化剂和氯丙基三乙氧基硅烷加入体系中。将混合物搅拌几小时，根据需要加入更多的催化剂以降低原料的浓度。通过简单分离各相并且在约 135°C 和 20 托绝对压力下气提轻组分获得最终产物，总产率约为 90%，以酰基氯计。最终的精细过滤产生淡黄色透明的硫代羧酸酯硅烷产物。

可以使用硫化钠水溶液代替 NaSH 溶液以相同方式进行上述方法。硫代羧酸酯硅烷产物的产率约为 85%。

在下面的实施例中，实施例 1-4 示例(a)制备硫代羧酸盐反应物水溶液的方法和(b)制备本发明的硫代羧酸酯硅烷产物的方法，实施例 5-8 示例硫代羧酸盐反应物水溶液的制备方法(实施例 8 示例连续方法)，所述反应物可以用于制备本发明的硫代羧酸酯硅烷。

实施例 1

A.制备硫代辛酸钠水溶液

在 5 升圆底烧瓶中，将呈含水薄片(240 g，60%)形式的硫化钠(144 g，1.84 摩尔)溶解在 880 g 水中，制备 12.9 重量%的硫化钠水溶液。向滴液漏斗中加入辛酰基氯(300 g，1.84 摩尔)。测得 5 升烧瓶中的硫化钠溶液的温度为 21°C。使用机械搅拌器搅拌 5 升烧瓶中的内容物时开始加入辛酰基氯，且立即向 5 升烧瓶中加入 0.15 g 浓的氯化甲基三辛基铵水溶液。在 5-10 分钟内完成辛酰基氯的加入，同时外部冷却 5 升烧瓶。5 升烧瓶的内容物达到最高温度 68°C 。然后将 5 升烧瓶的内容物冷却至室温并停止搅拌，产生透明的、略微粘稠的硫代辛酸钠(也称作 sodium thioloctanoate 和 sodium thiocarprylate)和氯化钠的单相水溶液。

B.制备 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷

将硫代辛酸钠的水溶液加热至 50°C，整个过程中使用机械搅拌器搅拌。向该溶液中一次性加入 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(444 g，1.84 摩尔)。随后立即加入 0.15 g 浓的氯化甲基三辛基铵水溶液。保持 50°C 的温度达 9 小时，并连续搅拌，当温度升至 74°C 时另外保温 15 小时，并连续搅拌。此时，将溶液冷却至室温，停止搅拌，通过在分液漏斗中倾析，分离水相和有机相。气相色谱法和质谱法(GC 和 GCMS)表明产物含有 80 %的 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷和 15.5 %的残余 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(给出的杂质基于面积百分比 GC 响应)。在 110°C 和 0.1 托下真空汽提产物，除去挥发物(主要是 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷)，产生纯度为 94%的产物。使用核磁共振色谱法(NMR)证实使用该方法所得产物的身份。

实施例 2

A.制备硫代辛酸钠水溶液

在 5 升圆底烧瓶中，将呈含水薄片(168 g，60%)形式的硫化钠(101 g，1.29 摩尔)溶解在 463 g 水中，制备 16 重量%的硫化钠水溶液。向滴液漏斗中加入辛酰基氯(210.5 g，1.294 摩尔)。测得 5 升烧瓶中的硫化钠的温度为

23°C。向 5 升烧瓶中加入 0.21 g 浓的氯化甲基三辛基铵水溶液之后，立即向 5 升烧瓶中加入辛酰基氯，同时使用机械搅拌器搅拌 5 升烧瓶中的内容物。在 3 分钟内完成辛酰基氯的加入，同时使用冰水浴外部冷却 5 升烧瓶。5 升烧瓶的内容物达到最高温度 59°C。然后将 5 升烧瓶的内容物冷却至室温并停止搅拌，产生透明的、略微粘稠的硫代辛酸钠和氯化钠的单相水溶液。

B.制备 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷

将硫代辛酸钠的水溶液加热至 50°C，整个过程中使用机械搅拌器搅拌。向该溶液中一次性加入浓的 0.21 g 氯化甲基三辛基铵水溶液。之后立即加入 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(310 g，1.29 摩尔)在 23.6 g 正十四烷中的溶液。另外历时 15-20 分钟，将 5 升烧瓶的内容物的温度升高至 55°C，同时连续搅拌。保持该温度达 5-6 小时，并连续搅拌。另外历时 7 分钟，将温度迅速升至高达 70°C，并另外保持约 2 小时，并连续搅拌，当温度升至 78°C 时另外保温 24 小时左右，并连续搅拌。冷却至室温后，分离水相和有机相。气相色谱法和质谱法(GC和GCMS)表明产物含有 85 %的 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷和 5.5 %的残余 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(给出的杂质基于面积百分比 GC 响应)。在 110°C 和 0.1 托下真空汽提产物，除去挥发物(主要是 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷)，产生纯度为 90%以上的产物。使用核磁共振色谱法(NMR)证实使用该方法所得产物的身份。

实施例 3

A.制备硫代辛酸钠水溶液

在 5 升圆底烧瓶中，将呈含水薄片(168 g，60%)形式的硫化钠(101 g，1.29 摩尔)溶解在 463 g 水中，制备 16 重量%的硫化钠水溶液。然后通过在搅拌下加入硫化氢直至不再被吸收，从而用过量的硫化氢使该溶液饱和而将该溶液转化为硫氢化钠(NaSH)的水溶液。向滴液漏斗中加入辛酰基氯(210.5 g，1.294 摩尔)。测得 5 升烧瓶中的硫氢化钠溶液的温度为 23°C。向 5 升烧瓶中加入 0.21 g 浓的氯化甲基三辛基铵的水溶液之后，立即向 5 升烧瓶中加入辛酰基氯，同时使用机械搅拌器搅拌 5 升烧瓶中的内容物。在加入辛酰基氯的过程中释放硫化氢。在 3 分钟内完成辛酰基氯的加入，同时使用冰水浴外部冷却 5 升烧瓶。5 升烧瓶的内容物达到最高温度 59°C。然后将 5 升烧瓶的内容物冷却至室温并停止搅拌，产生透明的、略微粘稠的

硫代辛酸钠和氯化钠的单相水溶液。

B.制备 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷

将硫代辛酸钠的水溶液加热至 50°C，整个过程中使用机械搅拌器搅拌。向该溶液中一次性加入 0.21 g 浓的氯化甲基三辛基铵的水溶液。之后立即加入 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(310 g，1.29 摩尔)在 23.6 g 正十四烷中的溶液。另外历时 15-20 分钟，将 5 升烧瓶的内容物的温度升高至 55°C，连续搅拌。保持该温度达 5-6 小时，并连续搅拌。另外历时 7 分钟，将温度迅速升至高达 70°C，并另外保持约 2 小时，并连续搅拌，当温度升至 78°C 时另外保温 24 小时左右，并连续搅拌。冷却至室温后，分离水相和有机相。气相色谱法和质谱法(GC 和 GCMS)表明产物含有 85 %的 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷和 5.5 %的残余 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(给出的杂质基于面积百分比 GC 响应)。在 110°C 和 0.1 托下真空汽提产物，除去挥发物(主要是 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷)，产生纯度为 90%以上的产物。使用核磁共振色谱法(NMR)证实使用该方法所得产物的身份。

实施例 4

A.制备硫代辛酸钠水溶液

在 1 升圆底烧瓶中，将呈含水薄片(65 g，60%)形式的硫化钠(39 g，0.5 摩尔)溶解在 130 g 水中，制备 20 重量%的硫化钠水溶液。然后通过在搅拌下加入硫化氢直至不再被吸收，从而用过量的硫化氢使该溶液饱和而将该溶液转化为硫氢化钠(NaSH)的水溶液。向滴液漏斗中加入辛酰基氯(81.3 g，0.5 摩尔)。测得 1 升烧瓶中的硫氢化钠溶液的温度为 29.7°C。向 1 升烧瓶中加入 1 g 浓的氯化甲基三辛基铵的水溶液之后，立即向 1 升烧瓶中加入辛酰基氯，同时使用机械搅拌器搅拌 1 升烧瓶中的内容物。在加入辛酰基氯的过程中释放硫化氢。辛酰基氯加完后，将 1 升烧瓶的内容物冷却至室温并停止搅拌，产生透明的、略微粘稠的硫代辛酸钠和氯化钠的单相水溶液。

B.制备 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷

将硫代辛酸钠的水溶液加热至 80°C，整个过程中使用机械搅拌器搅拌。向该溶液中一次性加入 4 g 浓的溴化四丁基铵的水溶液。之后立即加入 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷(120 g，0.5 摩尔)溶液。伴随连续搅拌将该混合物在 80°C 保持 6 小时，然后将其冷却至室温。冷却至室温后，分离水相和有机相。气相色谱法和质谱法(GC 和 GCMS)表明产物含有 93 %的 3-辛酰基硫代

-1-丙基三乙氧基硅烷。使用核磁共振色谱法(NMR)证实使用该方法所得产物的身份。

实施例 5

制备硫代癸酸钠

向 5 升圆底烧瓶中加入 204.0 g 硫化钠和 410.0 g 水，在室温下搅拌该混合物直至固体溶解。将总计 53.5 g 硫化氢加入液面以下，直至在开始加入硫化氢约 75 分钟后在收集器(trap)中观察到起泡。使用冰水浴冷却反应混合物至 16°C。缓慢加入癸酰基氯。约加入一半癸酰基氯之后观察到发泡。此时，减慢癸酰基氯的加入，并偶尔停止以控制发泡。反应器温度保持在约 17°C。在总计 4 小时后完成癸酰基氯的加入。使用 pH 试纸测量所得的含硫代癸酸钠的溶液的 pH，读数为 11。然后向该溶液中滴加额外的 10.0 g 癸酰基氯以中和该溶液，得到最终中性的 pH 读数。

实施例 6

制备硫代癸酸钠

向 2 升圆底烧瓶中加入 82 g 硫化钠和 164 g 水，在室温下搅拌该混合物直至固体溶解。将过量的硫化氢加入液面以下，直至在收集器中观察到起泡。使用冰水浴冷却反应混合物至 17°C。然后缓慢加入癸酰基氯。约加入一半癸酰基氯之后观察到发泡。此时，减慢癸酰基氯的加入，并偶尔停止以控制发泡。反应器温度保持在约 17°C。在总计 2.5 小时后完成癸酰基氯的加入。使用 pH 试纸测量所得的含硫代癸酸钠的溶液的 pH，给出碱性读数。然后向该溶液中滴加额外的 2.7 g 癸酰基氯以中和该溶液，得到最终中性的 pH 读数。

实施例 7

制备 2-乙基己酸钠

向 1 升圆底烧瓶中加入 78 g 硫化钠和 210 g 水，在室温下搅拌该混合物直至固体溶解。将总计 18.5 g 硫化氢加入液面以下，直至观察到 trap 中起泡。使用冰水浴冷却反应混合物至 25°C。此时，缓慢加入总计 92 g 2-乙基己酰基氯，同时将温度升至约 45°C。没有观察到发泡。使用 pH 试纸测量所得的含 2-乙基己酸钠的溶液的 pH，读数为 11。然后向该溶液中滴加额外的 9.5 g 2-乙基己酰基氯以中和该溶液，得到最终中性的 pH 读数。

实施例 8

制备硫代辛酸钠的连续法

经由控制速率的隔膜泵，向 1 升带夹套的烧瓶中加入 25 重量%的硫氢化钠(NaSH)水溶液和辛酰基氯。通过经由夹套循环冷水将温度保持在约 25°C。反应器中保留的产物约为 425 g。使用隔膜泵连续取出产物。反应物的进料速率为:

25 重量%的钠水溶液 2.43 cc/min

氢硫化物溶液

辛酰基氯 0.83 cc/min

上述进料速率提供约 2 小时的保留时间和 2.2:1 的 NaSH 与辛酰基氯的摩尔比。将相转移催化剂溴化四丁基铵制备成 50 重量%的水溶液并经由 NaSH 进料口以 1200 ppm 的水平将其加入反应介质中。在稳态下，取样，进行 GC 分析。产生平均纯度为 98.5%的硫代辛酸钠。

实施例 9-14

旋转式搅拌器的周缘速率对连续法制备硫代辛酸钠的产率的影响

在这些实施例中，针对连续法，评价了各种旋转式搅拌器的周缘速率对制备硫代辛酸钠产物和不希望的辛酸钠副产物的影响。与实施例 8 所描述的连续法相同，实施例 9-14 的反应是在 1 升 cc 带夹套的烧瓶中进行的，同时将产物即含有 600 ppm 的溴化四丁基铵(TBAB)(基于辛酰基氯(OC)的重量)且 NaSH 与辛酰基氯(OC)摩尔比约为 2.2:1 的硫氢化钠(NaSH)水溶液，经由控制速率的隔膜泵引入烧瓶中。各实施例的形成硫代羧酸盐的反应的其他条件及其结果如下表所示。

实施例	NaSH，wt%水溶液	连续反应的总时间，min	反应产物总重，Gm	NaSH 进料速率，cc/min
9	40	365	1321	2.9
10	45	367	1258.4	3.0
11	45	368	1183.2	2.8
12	45	234	878.88	2.1
13	45	367	1314.9	3.1
14	45	259	909.3	2.1

实施例	OC 进料速率，cc/min	反应器温度，°C	辛酸钠，wt%	硫代辛酸钠，wt%	硫代辛酸钠，占全部反应产物的百分比	搅拌器速率，rpm	搅拌器周缘速率，in/sec.
9	0.80	30-32	5.63	14.09	71.45	150	20.4*
10	0.83	30-32	5.85	15.42	72.50	175	23.8
11	0.84	30-32	3.26	20.11	86.05	200	27.2
12	0.84	30-32	1.11	22.54	95.31	225	30.6
13	0.8	30-32	0.62	21.49	97.20	250	34
14	0.83	30-32	0.56	20.89	97.39	300	40.8

*观察到形成凝胶

如上述数据所示，随着周缘速率的增加，所需硫代辛酸钠产物的量(作为全部反应产物的百分比)增加，当周缘速率至少为约 30 in/sec.和更高时，反应产物的纯度(95.31%的硫代辛酸钠)高，以至于当直接用于制备硫代羧酸酯硅烷时能够提供具有所需高纯度的硫代羧酸酯硅烷。应当注意，这里公开的所需搅拌器周缘速率适用于所有旋转式搅拌器而不考虑它们的尺寸。这样，当搅拌器尺寸增加以容纳具有更大直径的反应器时，搅拌器的 rpm 将会更小，以实现所需的周缘速率。

尽管已经参考特定实施方案描述了本发明，但是本领域的普通技术人员应当理解，在不背离本发明的范围的情况下可以对其做出各种变化并用等同物代替其元素。而且，在不背离本发明的实质范围的情况下，可以做出许多改进以使特定情况或材料适应本发明的教导。因此，本发明并不限于作为实施本发明的最佳方式而公开的特定实施方案，本发明将包括落在权利要求书的范围内的所有实施方案。